ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

69. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

NEUNUNDSECHZIGSTER BAND

Mit 335 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1931

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 23. April 1931.

Seite

W. Elsasser, Zur relativistischen Wellenkinematik. I. (Eingegangen am 13. März 1931) 1

T. L. de Bruin und **C. J. Bakker,** Struktur und Zeemaneffekt des Neonfunkenspektrums, Ne II. Mit 3 Abbild. (Eingegangen am 10. März 1931) 19

C. J. Bakker und **T. L. de Bruin,** Der Zeemaneffekt des Kryptonfunkenspektrums (Kr II). Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. März 1931) 36

A. v. Hippel und **O. Stierstadt,** Elektrische und mechanische Effekte an Metalldrähten bei thermischer, magnetischer oder akustischer Beeinflussung der Struktur. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1931) . . . 52

L. Landau und **R. Peierls,** Erweiterung des Unbestimmtheitsprinzips für die relativistische Quantentheorie. (Eingegangen am 3. März 1931) 56

John Wulff, Zur Prüfung der Hyperfeinstrukturtheorie. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. März 1931) 70

N. Akulov, Zur Theorie der Feinstruktur der Magnetisierungskurven der Einkristalle. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Januar 1931) . . . 78

J. M. Frank und **S. J. Wawilow,** Über die Wirkungssphäre der Auslöschungsvorgänge in den fluoreszierenden Flüssigkeiten. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Februar 1931) 100

Irmgard Ameiser, Untersuchungen über die glühelektrische Emission von Metallen in der Umgebung ihres Schmelzpunktes. Mit 19 Abbildungen. (Eingegangen am 5. März 1931) 111

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 1. Mai 1931.

Max Born unter Mitwirkung von **Georg Rumer,** Ansätze zur Quantenelektrodynamik. (Eingegangen am 13. März 1931) 141

Johannes Jaumann, Zur Frage der Eindeutigkeit heterochromatischer Photometrie. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 13. März 1931) 153

H. H. Johann, Die Erzeugung lichtstarker Röntgenspektren mit Hilfe von Konkavkristallen. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 25 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1931) 185

G. Herzog, Streuung von Röntgenstrahlen an Argon. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Februar 1931) 207

Seite

B. Grundström, Die Bandenspektra des Calciumhydrids. I. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 5. März 1931) 235

K. F. Herzfeld, Das Vorzeichen des quadratischen Starkeffekts. (Eingegangen am 12. März 1931) 249

D. P. Smith, Über die Beteiligung von Protonen an der Elektrizitätsleitung in Metallen. (Eingegangen am 24. Februar 1931) 253

Arno W. Reitz, Die Evesche Konstante. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 6. März 1931) 259

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 12. Mai 1931.

W. Heisenberg, Zur Theorie der Magnetostriktion und der Magnetisierungskurve. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. März 1931) 287

P. H. van Cittert, Zum Einfluß der Spaltbreite auf die Intensitätsverteilung in Spektrallinien. II. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 27. März 1931) 298

H. Röhl, Änderung des Elastizitätsmoduls von Au Cu-Legierungen bei Überstrukturbildung. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. März 1931) 309

J. Laß, Über die Richtungsabhängigkeit des elektrischen Durchschlages bei Kristallen. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 24 Abbildungen. (Eingegangen am 21. März 1931) 313

Brigitte Remak, Zwei Beispiele zur Heisenbergschen Unsicherheitsrelation bei gebundenen Teilchen. (Eingegangen am 3. April 1931) 332

T. Bjurström, Graphische Methoden zum Aufsuchen der quadratischen Form aus röntgenographischen Pulverphotogrammen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1931) 346

Jonas Söderqvist und **Bengt Edlén,** Wellenlängennormalen im extrem ultravioletten Aluminiumspektrum. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 22. März 1931) 356

Egil A. Hylleraas, Über den Ursprung der Koronalinien. (Eingegangen am 29. März 1931) 361

H. v. Dziewulski, Über die elektromotorische Gegenkraft im Quecksilberlichtbogen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 1. April 1931) . . . 366

S. S. Bhatnagar, R. N. Mathur und **M. B. Nevgi,** Magnetismus und Molekülbau. Teil III: Einfluß geometrischer Isomerie auf die diamagnetische Suszeptibilität. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. Januar 1931) . 373

S. Kalaschnikoff, Über den Aufladungsprozeß an der Oberfläche der Dielektrika bei ihrer Bombardierung mit langsamen Elektronen und positiven Teilchen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Februar 1931) 380

Myron Mathisson, Bewegungsproblem der Feldphysik und Elektronenkonstanten. (Eingegangen am 19. März 1931) 389

Seite

Siegfried Franck, Über Entladungen in reinem Wasserdampf. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 25. März 1931) 409

L. Frank, Über die Berechnung von Dampfdrucken fester Körper aus ihren Löslichkeiten. (Eingegangen am 19. März 1931) 418

P. Kapitza, Erwiderung auf einige Bemerkungen von O. Stierstadt über einen prinzipiellen Fehler bei meinen Messungen über die Widerstandsänderung in starken Magnetfeldern. (Eingegangen am 17. März 1931) . 421

J. Koenigsberger, Bemerkung über Messungen der Umladung von Wasserstoffkanalstrahlen. (Eingegangen am 21. März 1931) 424

Raschco Zaycoff, Bemerkungen und Zusätze zu meiner Arbeit: „Über die Einsteinsche Theorie des Fernparallelismus". (Eingeg. am 29. März 1931) 428

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 28. Mai 1931.

K. H. Heinz Müller, Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit von Glasstäben. Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 28. März 1931) 431

A. K. Gerhard Schulze, Über die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls einiger Glassorten. (Eingegangen am 28. März 1931) 456

E. Schiebold und **G. Siebel,** Studien an Magnesium und Magnesiumlegierungen. (Mitteilung aus dem Mineralog.-petrogr. Institut der Universität Leipzig Nr. 271 und der Versuchsanstalt der I. G. Farbenindustrie Griesheim-Elektron Bitterfeld. Mit 29 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Februar 1931) . . 458

A. Press, Thermodynamische Studien. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Februar 1931) 483

H. Hellmann, Über die Kristallinterferenzen des Spinelektrons. (Eingegangen am 24. März 1931) 495

Kiyoshi Murakawa, Funkenspektrum des Chlors (Cl II). Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. März 1931) 507

Johannes Zirkler, Über die Berechnung der Dissoziationswärmen aus der elektrolytischen Leitfähigkeit. (Eingegangen am 27. März 1931) . . . 515

A. Filippov, Anomale Dispersion des Lithiumdampfes. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 13. März 1931) 526

A. Jakowlewa, Fluoreszenz und Absorption des Phosphordampfes. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1931) 548

Berichtigung 564

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 8. Juni 1931.

Robert Jaeger, Der Schwächungskoeffizient harter Röntgenstrahlen für Blei in Abhängigkeit von der Wellenlänge zwischen $\lambda =$ ungefähr 0,12 und 0,02 Å. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 14. April 1931) 565

Seite

Rudolf Ritschl, Über ein Verfahren zur halbdurchlässigen Versilberung von Interferometerspiegeln durch Verdampfen im Hochvakuum. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. April 1931) 578

J. Weller, Das Streuspektrum einiger einfacher offener und ringförmiger Kohlenwasserstoffe. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. April 1931) 586

M. J. O. Strutt, Beugung einer ebenen Welle an einem Spalt von endlicher Breite. (Aus dem Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven/Holland.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. April 1931) 597

J. A. Prins, Beiträge zur Plangitterspektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlen. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1931) . . . 618

W. Bünger und **W. Flechsig,** Über die Auslöschungsverteilung von einigen Alkalihalogenidphosphoren und die Quantenausbeute der Ausleuchtung an einem K Cl-Phosphor mit Tl-Zusatz. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 21. März 1931) 637

F. Běhounek, Über die γ-Strahlen des Kaliums. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. April 1931) 654

G. Rumer, Über die Nullpunktsenergie des Hohlraums. (Eingegangen am 1. April 1931) 664

E. C. G. Stueckelberg und **Philip M. Morse,** Die spezifische Wärme von quasifreien Elektronen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 30. März 1931) 666

Carl Leiss, Über Quarz-Doppelmonochromatoren. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 13. April 1931) 678

Sisirendu Gupta, Über den radioaktiven Zerfall nach den relativistischen Wellengleichungen. (Eingegangen am 21. Dezember 1930) 686

B. Lagunoff, Notiz über die Gleichungen des allgemeinen Materiefeldes. (Eingegangen am 11. April 1931) 699

E.-A. Neumann, Bemerkung zu meiner Arbeit: „Über die Absorption der Resonanzlinie im Quecksilberdampf bei Zumischung von Fremdgasen". (Eingegangen am 29. April 1931) 701

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 13. Juni 1931.

G. Hoffmann, Über exakte Intensitätsmessungen der Hessschen Ultrastrahlung. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 21. April 1931) 703

G. Carlo und **H. D. Schmidt-Ott,** Ein neuer Vakuumflußspatspektrograph. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 31. März 1931) 719

H. D. Schmidt-Ott, Über kontinuierliche Absorptionsspektra der gasförmigen Alkalihalogenide im Ultraviolett. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 31. März 1931) 724

Seite

K. Bechert, Bemerkungen zur Struktur der Spektren der „stripped atoms". (Eingegangen am 30. März 1931) 735

Fritz Sauter, Über das Verhalten eines Elektrons im homogenen elektrischen Feld nach der relativistischen Theorie Diracs. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 21. April 1931) 742

W. Ch. van Geel, Zur Wirkung der Gleichrichter. (Aus dem Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven.) Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 14. April 1931) 765

Lester C. Lewis, Die Bestimmung des Gleichgewichts zwischen den Atomen und den Molekülen eines Alkalidampfes mit einer Molekularstrahlmethode. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität, Nr. 16.) Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 22. März 1931) 786

Tokuji Tanaka, Über das magnetische und das elektrische Moment des Diracschen Elektrons. (Eingegangen am 17. März 1931) 810

N. S. Akulov, Über den Verlauf der Magnetisierungskurve in starken Feldern. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. April 1931) 822

Leopold Prásnik, Beitrag zum Ausbrennvorgang der im Vakuum geglühten (Wolfram-) Drähte. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. April 1931) 832

J. Blaton, Gibt es eine Doppelstreuung von Lichtquanten? (Eingegangen am 29. April 1931) 835

A. Lissütin, Bemerkungen zu meiner Arbeit „Die Schwingungen der Quarzlamelle". (Eingegangen am 25. März 1931) 850

A. J. Alichanow und L. A. Arzimowič, Über die Teilabsorption von Röntgenquanten. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. April 1931) 853

Tokio Takéuchi, Über die Abnahme der Lichtgeschwindigkeit. (Eingegangen am 20. September 1930) 857

Autorenregister 859

Zur relativistischen Wellenkinematik. I.

Von **W. Elsasser** in Berlin.

(Eingegangen am 13. März 1931.)

Die Lorentzgruppe wird mit Hilfe der Theorie der kontinuierlichen Gruppen untersucht und die Resultate auf die Diracschen Gleichungen angewendet.

Die Wichtigkeit gruppentheoretischer Methoden zur Lösung quantenmechanischer Probleme hat sich im Laufe der Zeit immer mehr herausgestellt. Es ist bekannt, welche großen Erfolge mit diesen vor allem von E. Wigner und H. Weyl ausgebildeten Methoden erzielt worden sind*. Im Anschluß an diese Untersuchungen soll im folgenden das Problem der relativistischen Kinematik mit der Theorie der kontinuierlichen Gruppen behandelt werden. Es wird sich zeigen, daß man der Gruppentheorie über ihren Wert als methodisches Hilfsmittel zur Lösung spezieller Probleme hinaus auch eine tiefergehende physikalische Bedeutung zusprechen kann, die vor allem für die relativistische Mechanik von Interesse ist. Wir beginnen damit, den notwendigen formalen Apparat zusammenzustellen.

§ 1. Gruppentheoretisches. Da wir nur Betrachtungen rein kinematischer Natur anstellen, so werden wir von vornherein von der Existenz von willkürlichen äußeren Potentialen absehen und nur Bewegungen im feldfreien Raum betrachten. Die Wellenfunktionen, welche die Beschreibung eines Systems liefern, sind Funktionen der Koordinaten $x_1, y_1 \ldots x_N \ldots$ der N Partikel des Systems. Man kann die Koordinaten gewissen Substitutionen

$$x_1' = x_1'(x_1 \ldots),$$
$$y_1' = y_1'(x_1 \ldots)$$

unterwerfen, welche eine Gruppe bilden. Die umfassendste Gruppe, die physikalisch von Bedeutung ist, enthält die folgenden Operationen:

1. Verrückungen,
2. Drehungen
3. Bewegungen } Lorentzgruppe,
4. Spiegelung,
5. Vertauschung gleichartiger Partikel.

---

* H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, 2. Aufl., 1931. Da von den Resultaten dieses Buches im folgenden der weitestgehende Gebrauch gemacht ist, habe ich unterlassen, es in jedem Einzelfalle zu zitieren. An dieser Stelle möchte ich auch Herrn Wigner danken für die Möglichkeit, sein demnächst erscheinendes Buch über denselben Gegenstand noch vor dem Erscheinen benutzen zu dürfen.

Diese Gruppe werden wir im folgenden als *Systemgruppe* bezeichnen; von ihr werden wir bei unseren Überlegungen ausgehen.

Die wesentliche Eigenschaft der Wellenfunktionen ist bekanntlich die folgende: Übt man auf die Koordinaten, die die Argumente der Wellenfunktionen sind, eine Substitution G aus, die ein Element der Systemgruppe $\mathfrak{G}$ ist, so erfahren die Wellenfunktionen eine *lineare* Transformation unter sich. Diese Transformation möge mit D bezeichnet werden. Die Transformationen D bilden eine Gruppe $\mathfrak{D}$, die eine *Darstellung* der Systemgruppe $\mathfrak{G}$ ist. Man kann diesen Sachverhalt symbolisch ausdrücken durch die Formel

$$\psi(Gx) = D\,\psi(x). \tag{1}$$

Die Darstellung ist dabei als Strahldarstellung in einem komplexen Raum zu verstehen. Damit ist folgendes gemeint: Sind $\mathfrak{a}, \mathfrak{b}, \mathfrak{c}$ Elemente der Systemgruppe $\mathfrak{G}$ und sind A, B, C die entsprechenden Elemente der Darstellung $\mathfrak{D}$ (also komplexe Matrizen), so entspricht der Beziehung $\mathfrak{a}\mathfrak{b} = \mathfrak{c}$ in der Darstellung die Relation

$$AB = \gamma C,$$

wo γ ein komplexer Zahlenfaktor vom Betrage 1 ist. Läßt sich ein Operator derart ausfindig machen, daß seine Eigenfunktionen der Darstellungsbedingung (1) bezüglich der Substitutionen der Systemgruppe genügen, so nennen wir ihn einen zur Systemgruppe $\mathfrak{G}$ gehörigen *Hamiltonschen Operator*. Weiter unten werden wir auf Grund der Gruppentheorie dem Kriterium für einen Hamiltonschen Operator eine andere und praktisch oft bequemere Form geben können. Was die Systemgruppe betrifft, so sind zu ihrer Behandlung wesentlich verschiedene Methoden erforderlich, je nachdem, ob man ihre diskreten oder ihre kontinuierlichen Untergruppen untersucht. Hier wollen wir von der Gruppe der Vertauschungen ganz absehen und nur die übrigen Untergruppen der Systemgruppe betrachten, was physikalisch der Beschränkung auf die Kinematik des Einkörperproblems entspricht.

Die Verrückungen und die Lorentzgruppe sind kontinuierliche Gruppen. Es wird zunächst notwendig sein, einen kurzen Überblick über die wichtigsten Tatsachen der *Lieschen Theorie* der kontinuierlichen Gruppen zu geben. Da sich zeigen wird, daß die von uns gebrauchten Gruppen, die Drehgruppe, die Lorentzgruppe und sämtliche irreduziblen Darstellungen dieser Gruppen nur Matrizen mit einer endlichen Zahl von Zeilen und Kolonnen enthalten, so wollen wir bei den folgenden Sätzen (die übrigens ganz allgemein für jede kontinuierliche Gruppe gelten) stets voraussetzen, daß die Elemente der

betrachteten Gruppen Matrizen von endlicher Ordnung sind. Diese Voraussetzung gestattet, die explizite Verwendung der die Gruppe charakterisierenden Differentialgleichungen zu vermeiden und die Resultate der Lieschen Theorie auf einem rein algebraischen, elementaren Wege zu erhalten. Bis auf weiteres werden wir uns ausschließlich auf *reelle* Matrizen beschränken, die komplexen Matrizen behandeln wir nachher gesondert. Aus irgendeiner Matrix M kann man stets durch Potenzreihen beliebige analytische Funktionen $f(M)$ bilden, dabei verlaufen alle Prozesse ganz analog wie in der gewöhnlichen Analysis und die Konvergenz der Reihen läßt sich im allgemeinen leicht beweisen. Von besonderer Bedeutung für die kontinuierlichen Gruppen ist die Exponentialfunktion, weil sie gestattet, mit Hilfe des Grenzprozesses

$$e^{\lambda F} = \lim_{n \to \infty} \left(1 + \frac{\lambda F}{n}\right)^n \tag{2}$$

endliche Gruppenelemente *multiplikativ* aus den der Einheit benachbarten Elementen der Gestalt $1 + \varepsilon F$, wo ε eine kleine Zahl ist, zu erzeugen. In der abstrakten Gruppe ist nur eine Multiplikation definiert, daher sind alle diejenigen Eigenschaften, bei denen nur von der Multiplikation von Matrizen Gebrauch gemacht ist, Eigenschaften der abstrakten Gruppe. Da sich zeigen wird, daß man die Elemente der Gruppe im wesentlichen durch einen Grenzprozeß der Form (2) aus den der Einheit benachbarten aufbauen kann, so sind die Eigenschaften der abstrakten Gruppe bereits durch die Eigenschaften der *infinitesimalen* Gruppenelemente bestimmt; die Liesche Theorie ist eine Theorie der Umgebung der Einheit, der *Infinitesimalgruppe*.

Die betrachtete kontinuierliche Gruppe sei n-parametrig. In der Umgebung der Einheit stellen wir die Gruppenelemente in der Form $1 + \varepsilon F$ dar; unter Vernachlässigung höherer Potenzen von ε entspricht dann der Multiplikation der Gruppenelemente die Addition der „*Operatoren*" F und der Potenzierung die Multiplikation von F mit einem Zahlenfaktor. Die Infinitesimalgruppe ist kommutativ. Die Gesamtheit der Operatoren bildet eine lineare Schar, jeder infinitesimale Operator G der Gruppe läßt sich linear zusammensetzen aus n linear unabhängigen Operatoren $F_1 \ldots F_n$, welche eine Basis der linearen Schar bilden:

$$G = \sum_{j=1}^{n} \lambda_j F_j.$$

Durch den Grenzprozeß (2) kann man von den Operatoren sofort zu den endlichen Gruppenelementen übergehen und diese in der Gestalt

$$X(\lambda_1 \ldots \lambda_n) = e^{\Sigma \lambda_j F_j} \tag{3}$$

erhalten. Da man so ein n-dimensionales Kontinuum von Matrizen erhält, so liegt die Vermutung nahe, daß alle Gruppenelemente sich in der Form (3) darstellen lassen. Es zeigt sich aber, daß dies nicht der Fall ist. Vielmehr kann es spezielle Gruppenelemente geben (und gibt es tatsächlich z. B. bei der Lorentzgruppe), für welche die Darstellung (3) versagt.

Es ist keineswegs sicher, daß n ganz beliebig angenommene Operatoren $F_1 \ldots F_n$ eine Gruppe erzeugen, d. h., daß die aus ihnen in der Form (3) gebildeten Matrizen die Gruppeneigenschaft besitzen. Eine notwendige Bedingung, welcher die F genügen müssen, werden wir jetzt aufstellen. Man gelangt zu ihr am bequemsten auf die folgende Weise. Sei wieder $1 + \varepsilon F$ ein Element der Infinitesimalgruppe und sei X ein beliebiges endliches Gruppenelement der Form (3), so wird man verlangen müssen, daß das transformierte Element $X^{-1}(1 + \varepsilon F)X$ wieder in der Form $1 + \varepsilon' F'$ darstellbar ist, wo F' sich linear aus den $F_1 \ldots F_n$ zusammensetzen läßt. Nehmen wir zunächst X ebenfalls infinitesimal an,

$$X = 1 + \delta G,$$

so hat man

$$(1 - \delta G)(1 + \varepsilon F)(1 + \delta G) = 1 + \varepsilon F + \varepsilon\delta (FG - GF).$$

Hier muß das Glied mit $\varepsilon\delta$ berücksichtigt werden, damit man den Grenzübergang

$$e^{-\lambda G}(1 + \varepsilon F)e^{\lambda G} = \lim_{n \to \infty} \left(1 - \frac{\lambda G}{n}\right)^n (1 + \varepsilon F)\left(1 + \frac{\lambda G}{n}\right)^n$$

unabhängig von ε ausführen kann. Dies bedeutet offenbar, daß der *Kommutator* $FG - GF$ selbst wieder ein Operator der linearen Schar der F sein muß. Da F und G ganz beliebige Operatoren waren, so muß ganz allgemein der Kommutator zweier Operatoren der linearen Schar wieder ein Operator der Schar sein:

$$F_k F_l - F_l F_k = \sum_{j=1}^{n} c_{kl}^j F_j. \tag{4}$$

Hiermit ist eine notwendige Bedingung gewonnen, der die Operatoren F genügen müssen, damit das von ihnen erzeugte Gebilde eine Gruppe sein kann. Von großer Bedeutung sind die Konstanten c_{kl}^j, sie bestimmen den Bau der Gruppe und werden deshalb *Strukturkonstanten* genannt. Man kann zeigen, daß die Gruppe durch Angabe dieser Konstanten eindeutig festgelegt ist, zwei Gruppen, die gleiche Strukturkonstanten besitzen, sind *isomorph*.

Wir gehen jetzt zur Betrachtung komplexer Matrizen über. Da die von uns zu untersuchenden Gruppen stets Darstellungen reeller Matrizengruppen sind, bieten die komplexen Matrizen nicht viel Neues. Um eine

unitäre Maßbestimmung im Darstellungsraum zu ermöglichen, ist es jetzt zweckmäßig, die Definition (3) der Gruppenelemente durch die andere

$$X(\lambda_1 \dots \lambda_n) = e^{i \sum \lambda_j F_j} \tag{3a}$$

zu ersetzen. An Stelle der Vertauschungsrelationen (4) schreibt man jetzt

$$F_k F_l - F_l F_k = -ih \sum_{j=1}^{n} c_{kl}^{j} F_j. \tag{4a}$$

Der Faktor h ist sogleich für die spätere quantentheoretische Anwendung hier eingesetzt. Bei dieser Schreibweise sind zwei Gruppen, von denen die Elemente der einen die Gestalt (3), die der anderen die Gestalt (3a) haben, isomorph, wenn die Strukturkonstanten c_{kl}^{j} in (4) bzw. (4a) einander gleich sind.

Als Beispiel der Anwendung der allgemeinen Begriffe betrachten wir jetzt diejenige Gruppe, welche aus allen Drehungen und Verrückungen im dreidimensionalen Raum besteht. Wir beginnen mit der Drehgruppe. Diese ist eine dreiparametrige Gruppe reeller orthogonaler Matrizen von drei Zeilen und Kolonnen. Die erzeugenden Operatoren, aus welchen die endlichen Gruppenelemente nach (3) hervorgehen, sind daher ebenfalls reelle Matrizen. Wir wählen drei linear unabhängige, etwa den Drehungen um die x-, y- und z-Achse entsprechende Operatoren aus und nennen sie A_x, A_y, A_z. Die Matrixelemente mögen mit $A_x(\varkappa\lambda)$ bezeichnet werden. Aus A_z kann man in folgender Weise den Operator einer komplexen Darstellung in einem Hilbertschen Darstellungsraum der Drehgruppe gewinnen. Man bildet

$$M_z = \sum_{\varkappa,\lambda} A_z(\varkappa\lambda)\, x_\varkappa\, p_\lambda. \tag{5}$$

Darin sollen die x und p miteinander durch die kanonischen Vertauschungsrelationen

$$x_\varkappa p_\lambda - p_\lambda x_\varkappa = ih\delta_{\varkappa\lambda} \tag{6}$$

verbunden sein. Da die Elemente der Drehungsgruppe orthogonale Matrizen sind, so sind ihre erzeugenden Operatoren schief. Demnach verschwinden die Diagonalglieder von A_z, und daraus folgt, daß M_z hermitisch ist. Man kann zeigen, daß die M Vertauschungsrelationen genügen, die von der Form (4a) sind, falls diejenigen der A die Gestalt (4) haben. Es ist nämlich

$$\begin{aligned}
M_x M_y - M_y M_x &= \sum_{\varkappa,\lambda,\mu,\nu} A_x(\varkappa\lambda)\, A_y(\mu\nu)\, \{x_\varkappa p_\lambda x_\mu p_\nu - x_\mu p_\nu x_\varkappa p_\lambda\} \\
&= \sum_{\varkappa,\lambda,\mu,\nu} A_x(\varkappa\lambda)\, A_y(\mu\nu)\, \{x_\varkappa p_\nu p_\lambda x_\mu - x_\varkappa p_\nu x_\mu p_\lambda + x_\varkappa p_\nu x_\mu p_\lambda - p_\nu x_\varkappa x_\mu p_\lambda\} \\
&= ih \sum_{\varkappa,\lambda,\mu,\nu} A_x(\varkappa\lambda)\, A_y(\mu\nu)\, \{x_\mu p_\lambda \delta_{\varkappa\nu} - x_\varkappa p_\nu \delta_{\lambda\mu}\} \\
&= -ih \sum_{\varkappa,\nu} \sum_{\lambda} \{A_x(\varkappa\lambda)\, A_y(\lambda\nu) - A_y(\varkappa\lambda)\, A_x(\lambda\nu)\}\, x_\varkappa p_\nu.
\end{aligned}$$

Die durch die M in der Form

$$e^{i \Sigma \lambda_j M_j}$$

erzeugten Elemente der Drehgruppe sind unitär, da die M hermitisch sind. Bekanntlich ist

$$M_x = y p_z - z p_y, \tag{7}$$

und die Vertauschungsrelationen lauten

$$M_x M_y - M_y M_x = i h M_z$$

nebst zyklischen Permutationen von x, y, z. Die Vorschrift (5) ist offenbar nicht auf die Drehgruppe beschränkt, sondern gestattet, jedem reellen Operator mit verschwindenden Diagonalgliedern einen hermitischen Operator im Hilbertraume zuzuordnen. Wir werden davon unten bei der Lorentzgruppe Gebrauch machen.

Um Wellenfunktionen zu erzeugen, die sich bei Drehungen linear transformieren, müssen wir einen Operator aufsuchen, der mit M_x, M_y, M_z vertauschbar ist. Ein solcher ist gegeben durch

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2. \tag{8}$$

Die von den M im Hilbertschen Raume aufgespannte Darstellung der Drehgruppe ist reduzibel. Sie zerfällt in eine Reihe endlicher irreduzibler Darstellungen. Diese irreduziblen Darstellungen erhält man als diejenigen Transformationen, nach denen sich die zu einem bestimmten Eigenwert von M^2 gehörigen Eigenfunktionen unter sich transformieren.

Wir erweitern die Drehgruppe jetzt zur Gruppe aller Drehungen und Verrückungen im dreidimensionalen Raum. Zu diesem Zwecke fügen wir die drei Operatoren p_x, p_y, p_z der Verrückung hinzu, welche mit den M durch Vertauschungsrelationen der Form

$$M_x p_y - p_y M_x = i h p_z$$

verbunden sind. Bekanntlich ist der Laplacesche Operator

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$$

mit allen sechs Operatoren dieser Gruppe vertauschbar. Die Eigenfunktionen des Laplaceschen Operators transformieren sich bei Ausübung eines Elementes der Gruppe nach einer irreduziblen Darstellung der Gruppe, denn unterwirft man das Koordinatensystem irgendeiner Drehung und Verrückung, so braucht man im allgemeinen alle zu den verschiedensten Eigenwerten gehörigen Funktionen, um die neuen Eigenfunktionen durch die alten auszudrücken.

Wir kehren jetzt zu allgemeinen Betrachtungen zurück und legen diesen die eingangs definierte Systemgruppe zugrunde. Deren kontinuier-

licher Teil ist die Gruppe der Drehungen und Verrückungen im Vierdimensionalen. Die Darstellung dieser Gruppe im Hilbertschen Raume können wir nach dem soeben über die entsprechende dreidimensionale Gruppe Gesagten als irreduzibel voraussetzen. Die Systemgruppe ist eine gemischt kontinuierlich-diskrete Gruppe. Wir definieren jetzt den Begriff der *physikalischen Größe*, und zwar wollen wir einen engeren und einen weiteren Größenbegriff unterscheiden. Unter einer physikalischen Größe im engeren Sinne verstehen wir den infinitesimalen erzeugenden Operator einer einparametrigen Untergruppe der Systemgruppe im Hilbertschen Raum. Unter einer physikalischen Größe im weiteren Sinne wollen wir einen solchen (nicht trivialen) Operator verstehen, der mit allen Elementen einer Untergruppe der Darstellung der Systemgruppe im Hilbertraume vertauschbar ist. Unter einem Hamiltonschen Operator verstehen wir speziell einen solchen Operator, der mit allen Gruppenelementen überhaupt vertauschbar ist.

Es ist zu bemerken, daß vom gruppentheoretischen Standpunkt aus die infinitesimalen Elemente in keiner Weise vor den endlichen Elementen bevorzugt sind. Bei dem diskreten Teil der Systemgruppe gibt es überhaupt keine den infinitesimalen Operatoren analoge Bildung*. Als das Primäre erscheint hier die Systemgruppe, welche im Hilbertschen Raume eine Darstellung induziert, deren Elemente an den Wellenfunktionen als an Vektoren in diesem Raum angreifen. Bei Ausübung eines Elementes der Systemgruppe werden die Wellenfunktionen gemäß (1) linear unter sich transformiert. Die physikalische Bedeutung der gruppentheoretischen Methode liegt offenbar darin, daß diese gestattet, ganz allgemein auf abstrakter Grundlage Hamiltonfunktionen anzugeben, welche die Beschreibung möglicher physikalischer Systeme liefern, sofern nur die zugehörige Gruppe bekannt ist. Es scheint nicht einmal erforderlich, daß die Wellenfunktionen, die dieser Beschreibung zugrunde liegen, sich als Eigenfunktionen eines einzigen Hamiltonschen Operatorproblems auffassen lassen; es sind allgemeinere Methoden denkbar, um Funktionensysteme zu erhalten, die unter den Elementen der Systemgruppe eine lineare Transformation erfahren. Da die „physikalischen Größen" hier nur in ganz formaler Weise als erzeugende Operatoren von Gruppen eingeführt werden, so entsteht die Frage nach einer Interpretation dieses allgemeinen Schemas. Hierauf werden wir weiter unten bei der Diracschen Theorie zurückkommen; es scheint, daß sich erst von dieser aus die Möglichkeit einer Interpretation ergibt.

* Vgl. P. Dirac, Prinzipien der Quantenmechanik, Kap. 11.

Die Gruppentheorie liefert ein wichtiges Hilfsmittel, um ein vorgelegtes Eigenwertproblem mit der Methode der Separation der Variablen zu lösen. Wir sagen, daß der Operator F durch den Operator G separiert wird, wenn erstens F und G vertauschbar sind und zweitens der Definitionsbereich von G ein Teilbereich des Definitionsbereichs von F ist. Die Gruppe des Operators G muß offenbar eine Untergruppe der Gruppe von F sein. Hierdurch ist der Operator G zwar noch keineswegs festgelegt, wohl aber eine Bedingung gewonnen, welche die Zahl der zur Auswahl stehenden Operatoren einschränkt. Ferner lassen sich die Darstellungen angeben, nach denen sich die Eigenfunktionen von G transformieren müssen, falls die Darstellungen, nach denen sich die Eigenfunktionen von F transformieren, bekannt sind.

§ 2. Anwendung auf die Lorentzgruppe. Unter Lorentzgruppe wollen wir nur diejenigen Transformationen verstehen, die stetig mit der Einheit zusammenhängen, wir wollen also die Spiegelungen ausschließen. Die Lorentzgruppe ist eine sechsparametrige Gruppe, sie enthält die Drehgruppe als dreiparametrige Untergruppe, wir bezeichnen deren hermitische Erzeugende im komplexen Hilbertschen Darstellungsraum wieder mit M_x, M_y, M_z. Die drei anderen Operatoren können so angenommen werden, daß sie infinitesimale Bewegungen längs der drei Koordinatenachsen darstellen. Eine Bewegung mit endlicher Geschwindigkeit längs der x-Achse läßt sich schreiben als (wir setzen stets $c = 1$)

$$t' = t\,\mathfrak{Cof}\,\varphi + x\,\mathfrak{Sin}\,\varphi, \qquad y' = y,$$
$$x' = t\,\mathfrak{Sin}\,\varphi + x\,\mathfrak{Cof}\,\varphi, \qquad z' = z.$$

Durch Übergang zu infinitesimalem φ erhält man daraus den Operator dieser einparametrigen Untergruppe. Ihm kann man nach (5) wieder einen hermitischen Operator im Hilbertraume zuordnen, den wir mit L_x bezeichnen. Er lautet

$$L_x = t p_x + x p_t \tag{9}$$

und entsprechend L_y und L_z. Die Größen (7) und (9) bilden zusammen die Komponenten eines schiefsymmetrischen Tensors im reellen Raum der Relativitätstheorie. Dabei müssen bei einer Lorentztransformation die p gemäß ihrer Definition als Differentialoperatoren stets kontragredient zu den x transformiert werden. Die drei Größen L, welche im dreidimensionalen Raum einen Vektor bilden, bezeichnen wir in Analogie zu den Drehmomenten M als *Verschiebungsmomente* und den schiefsymmetrischen Tensor der M und L als *Momententensor*.

Die sechs Operatoren M und L genügen dem folgenden System von Vertauschungsrelationen:

$$\left.\begin{aligned} M_x M_y - M_y M_x &= ih M_z, \\ M_x L_y - L_y M_x &= ih L_z, \\ M_y L_x - L_x M_y &= -ih L_z, \\ L_x L_y - L_y L_x &= -ih M_z, \\ M_x L_x - L_x M_x &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

und zehn anderen, die daraus durch zyklische Vertauschung von x, y, z hervorgehen. Durch diese Relationen sind, wie wir in § 1 gesehen haben, die M und L eindeutig als Erzeugende einer komplexen Darstellung der Lorentzgruppe charakterisiert. Wir haben die sechs Momente M, L durch (7) und (9) definiert, in Zukunft wollen wir von dieser speziellen Definition absehen und unter Momenten M und L allgemein einen Satz von sechs Größen verstehen, welche die erzeugenden Operatoren irgendeiner Darstellung der Lorentzgruppe sind und als solche den Vertauschungsrelationen (10) genügen.

Aus dem Kommutatorsystem irgendeiner kontinuierlichen Gruppe kann man unmittelbar eine Reihe von Eigenschaften der Gruppe entnehmen. Eine Untergruppe wird von einer linearen Schar von Operatoren geliefert, deren Kommutatoren alle wieder zu dieser Schar gehören. Einen Normalteiler erkennt man folgendermaßen: Ist A ein Element des Normalteilers und X ein beliebiges Element der Gruppe, so gehört das transformierte Element $X^{-1}AX$ wieder zum Normalteiler. Für die infinitesimalen Operatoren folgt daraus nach § 1: Ist F ein Operator aus der linearen Schar der Operatoren, welche den Normalteiler erzeugen, und ist G ein ganz beliebiger Operator der Gruppe, so muß der Kommutator $FG - GF$ wieder ein Operator des Normalteilers sein. Aus den Vertauschungsrelationen (10) entnimmt man hiernach leicht, daß die Lorentzgruppe keinen Normalteiler besitzt, sie ist eine *einfache* Gruppe. Diese Tatsache ist bedeutsam für die Darstellungen der Lorentzgruppe. Nach einem bekannten gruppentheoretischen Satz können zwei Gruppen nur dann mehrstufig isomorph miteinander sein, wenn die eine einstufig isomorph mit einer Faktorgruppe der anderen ist. Da die Lorentzgruppe einfach ist, so folgt für die Darstellungen, daß sie alle einstufig isomorph mit der Lorentzgruppe, also *treu* sein müssen.

Unsere nächste Aufgabe wird sein, das volle System aller *irreduziblen* Darstellungen der Lorentzgruppe aufzufinden. Damit gleichbedeutend ist das Problem, ein irreduzibles System von sechs Matrizen zu finden,

welche den Vertauschungsrelationen (10) genügen. Wir nehmen zunächst an, daß es Darstellungen durch *endliche* Matrizen gibt und werden nachträglich zeigen, daß man damit tatsächlich alle Darstellungen erhält. Es liegt nahe, sechs *hermitische* Matrizen zu suchen, die den Vertauschungsrelationen (10) genügen. Diese würden eine *unitäre* Darstellung der Lorentzgruppe aufspannen. Man kann aber zeigen, daß die Lorentzgruppe nicht mit einer Gruppe endlicher unitärer Matrizen isomorph sein kann. Das liegt daran, daß die Lorentzgruppe eine *offene* Mannigfaltigkeit bildet, während jede unitäre Matrizengruppe eine *geschlossene* Mannigfaltigkeit ist. Um das letztere einzusehen, betrachten wir eine einparametrige Gruppe unitärer Matrizen. Man kann diese stets auf Diagonalform bringen, dann stehen in der Diagonale lauter Einheitswurzeln $e^{i\lambda\alpha_n}$, wo die α_n reelle Zahlen sind und λ den Gruppenparameter bedeutet. Läßt man λ von Null stetig anwachsen, so kommt man gewiß stets zu Werten von λ, für welche alle Diagonalelemente nur um beliebig wenig von Eins verschieden sind. Das bedeutet, daß die einparametrige Gruppe für einen endlichen Wert von λ wieder in die Umgebung der Einheit zurücklaufen muß; sie ist zyklisch. Diejenigen einparametrigen Untergruppen der Lorentzgruppe, welche Bewegungen darstellen, haben sicher nicht diese Eigenschaft, sie verlaufen vielmehr ins Unendliche. Da wir oben gezeigt haben, daß jede Darstellung der Lorentzgruppe treu sein muß, so folgt, daß die Lorentzgruppe keine Darstellung durch unitäre Matrizen von endlicher Ordnung besitzen kann. Wohl aber sind die Ausdrücke (7) und (9) die Erzeugenden einer unitären Darstellung der Lorentzgruppe im unendlich-dimensionalen Hilbertschen Raum.

Unter der Voraussetzung, daß die Eigenwerte der Operatoren M und L diskret sind, kann man aus den Vertauschungsrelationen (10) direkt Schlüsse über diese Eigenwerte ziehen. Da M_x mit L_x vertauschbar ist, so können wir voraussetzen, daß beide sich gleichzeitig auf Diagonalform befinden. Die Eigenwerte von L_x bezeichnen wir mit λ. Die Relationen

$$\begin{aligned} M_z L_x - L_x M_z &= ih L_y, \\ L_y L_x - L_x L_y &= ih M_z \end{aligned}$$

lauten dann ausführlich geschrieben

$$\begin{aligned} M_z(\lambda', \lambda'')\,\lambda'' - \lambda' M_z(\lambda', \lambda'') &= ih L_y(\lambda', \lambda''), \\ L_y(\lambda', \lambda'')\,\lambda'' - \lambda' L_y(\lambda', \lambda'') &= ih M_z(\lambda', \lambda'') \end{aligned}$$

oder auch

$$\lambda' - \lambda'' = ih \frac{L_y(\lambda', \lambda'')}{M_z(\lambda', \lambda'')} = ih \frac{M_z(\lambda', \lambda'')}{L_y(\lambda', \lambda'')},$$

$$(\lambda' - \lambda'')^2 = -h^2.$$

Das bedeutet, daß die aufeinanderfolgenden Eigenwerte von L_x sich um $\pm ih$ unterscheiden müssen. Da die aufeinanderfolgenden Eigenwerte von M_x sich bekanntlich um $\pm h$ unterscheiden, so liegt die Vermutung nahe, daß $L_x = iM_x$ sei. Durch den allgemeinen Ansatz $L = iM$ werden die Vertauschungsrelationen (10) befriedigt. Hierdurch läßt sich die Darstellungstheorie der Lorentzgruppe auf diejenige der Drehgruppe zurückführen. Man erkennt: Die infinitesimalen Operatoren einer reinen Bewegung in einer irreduziblen Darstellung der Lorentzgruppe sind schief, wenn die infinitesimalen Operatoren der reinen Drehungen als hermitisch angenommen werden. Die zugehörigen endlichen Darstellungselemente, welche reine Bewegungen repräsentieren, sind hermitisch, wenn die reinen Drehungen unitär sind. Die einfachste Darstellung ist diejenige mit Hilfe der Paulimatrizen $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$, sie hat die Form

$$M_x = \frac{h}{2}\sigma_1, \qquad L_x = \frac{ih}{2}\sigma_1, \ \ldots$$

Die Gruppe, die von diesen sechs Operatoren aufgespannt wird, ist die *unimodulare* Gruppe, welche alle komplexen Matrizen der Determinante 1 umfaßt. Die Isomorphie der unimodularen Gruppe mit der Lorentzgruppe werden wir in § 4 direkt und ohne Zuhilfenahme der Vertauschungsrelationen beweisen. Hier bemerken wir vor allem, daß die höheren Darstellungen der unimodularen Gruppe, die also gleichzeitig Darstellungen der Lorentzgruppe sind, den Mathematikern wohlbekannt und durch ein einfaches Verfahren zu konstruieren sind*. Auch die Vollständigkeit des so erhaltenen Systems von Darstellungen läßt sich leicht beweisen. Wir brauchen daher hier nicht näher darauf einzugehen.

Wir verfahren jetzt weiter wie oben bei der Drehgruppe. Wir suchen solche Operatoren, die mit allen sechs Momenten M und L vertauschbar sind. Der einfachste derartige Ausdruck lautet

$$(L, M) = L_x M_x + L_y M_y + L_z M_z.$$

Man hat nämlich

$$M_x(L, M) - (L, M) M_x$$
$$= (M_x L_y M_y - L_y M_y M_x) + (M_x L_z M_z - L_z M_z M_x).$$

Nun ist aber

$$M_x L_y M_y - L_y M_y M_x = (M_x L_y - L_y M_x) M_y + L_y (M_x M_y - M_y M_x)$$
$$= ih L_z M_y + ih L_y M_z$$

und analog

$$M_x L_z M_z - M_z L_z M_x = -ih L_y M_z - ih L_z M_y,$$

* Weyl, Kap. III.

woraus die behauptete Vertauschbarkeit folgt. Von Wichtigkeit ist ferner eine Größe, welche dem bei der Drehgruppe auftretenden Ausdruck (8) analog gebaut ist. Sie lautet

$$M^2 - L^2 = (M, M) - (L, L). \tag{11}$$

Um zu beweisen, daß diese Größe mit allen sechs Momenten M und L vertauschbar ist, benötigt man eine Reihe von Relationen, von denen wir eine typische hier anschreiben:

$$\begin{aligned} M_x M_y^2 - M_y^2 M_x &= (M_x M_y - M_y M_x) M_y + M_y (M_x M_y - M_y M_x) \\ &= ih M_z M_y + ih M_y M_z. \end{aligned}$$

Da sowohl M^2 als auch $M^2 - L^2$ mit M_x, M_y, M_z vertauschbar ist, gilt das gleiche für L^2. Daraus folgt noch

$$L^2 M^2 - M^2 L^2 = 0.$$

Dagegen sind L^2 und M^2 nicht einzeln mit L_x, L_y, L_z vertauschbar.

§ 3. Die Wellengleichung. Bisher hatten wir die Momente M und L in keiner Weise spezialisiert, sondern nur vorausgesetzt, daß sie den Vertauschungsrelationen (10) genügen. Die Ausdrücke (7) und (9) sind ein Spezialfall, allerdings ein sehr wichtiger Spezialfall, der Operatoren M und L. Es wird sich mit Hinsicht auf die Diracsche Theorie als notwendig erweisen, hierfür eine besondere Abkürzung einzufügen. Wir setzen

$$\begin{aligned} m_x &= y p_z - z p_y, \\ l_x &= t p_x + x p_t. \end{aligned}$$

Wir bemerken zunächst, daß die beiden Vektoren m und l aufeinander senkrecht stehen:

$$(m, l) = 0. \tag{12}$$

Bei der Ableitung dieser Gleichung wird von Vertauschungsrelationen kein Gebrauch gemacht, sie charakterisiert vielmehr allgemein einen Sechservektor, der in der angegebenen Weise aus zwei Vierervektoren gebildet ist.

Wir betrachten nun nicht mehr die Lorentzgruppe allein, sondern diejenige Gruppe, welche auch noch die Verrückungen enthält. Die infinitesimalen Operatoren der Verrückungen sind die vier Größen p, die gesamte Gruppe der Lorentztransformation und Verrückungen ist zehnparametrig. Das vollständige Kommutatorsystem dieser Gruppe sieht folgendermaßen aus: Zunächst genügen die m und l den Relationen (10). Hierzu treten

Vertauschungsrelationen zwischen den m und l einerseits und den p andererseits, die die Form haben:

$$\left.\begin{aligned} m_x p_y - p_y m_x &= ih\, p_z, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ l_x p_x - p_x l_x &= ih\, p_t, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Als letzte kommen noch die Kommutatoren der p unter sich hinzu:

$$p_x p_y - p_y p_x = 0.$$

Die Verrückungen bilden einen Normalteiler der Gruppe. Der vierdimensionale Laplacesche Operator

$$\Box = p_t^2 - p_x^2 - p_y^2 - p_z^2 \tag{14}$$

hat die Eigenschaft, mit allen zehn Operatoren dieser Gruppe und somit mit der ganzen Darstellung der Gruppe im Hilbertschen Raum vertauschbar zu sein.

Wir wollen jetzt die expliziten analytischen Ausdrücke für unsere Operatoren in einem geeignet gewählten Koordinatensystem angeben. Wir gehen zunächst zu räumlichen Polarkoordinaten r, ϑ φ über und führen dann in der (r, t)-Ebene hyperbolische Polarkoordinaten ein durch die Substitution

$$\left.\begin{aligned} t &= s\,\mathfrak{Cof}\,\omega, \\ r &= s\,\mathfrak{Sin}\,\omega. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Die Drehmomente m hängen nur von ϑ und φ ab, die Verschiebungsmomente l nur von ϑ, φ und ω:

$$l_z = -ih\left\{\cos\vartheta\,\frac{\partial}{\partial\omega} - \frac{\mathfrak{Cof}\,\omega}{\mathfrak{Sin}\,\omega}\sin\vartheta\,\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right\}$$

$$l_x + il_y = -ihe^{i\varphi}\left\{\sin\vartheta\,\frac{\partial}{\partial\omega} + \frac{\mathfrak{Cof}\,\omega}{\mathfrak{Sin}\,\omega}\left(\cos\vartheta\,\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{i}{\sin\vartheta}\,\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\right\}.$$

Ferner hat man

$$m^2 - l^2 = \frac{h^2}{\mathfrak{Sin}^2\omega}\left\{\frac{\partial}{\partial\omega}\left(\mathfrak{Sin}^2\omega\,\frac{\partial}{\partial\omega}\right) - h^{-2}m^2(\vartheta, \varphi)\right\}.$$

Der Laplacesche Operator (15) läßt sich jetzt folgendermaßen zerlegen:

$$-h^{-2}\Box = \frac{\partial^2}{\partial s^2} + \frac{3}{s}\,\frac{\partial}{\partial s} - \frac{h^{-2}}{s^2}(m^2 - l^2).$$

Diese Zerlegung ist, wie zu erwarten, vollkommen analog derjenigen des Laplaceschen Operators in drei Dimensionen.

Die Substitution (15) hat die Eigenschaft, daß durch sie nur Punkte erfaßt werden, die im Innern des Minkowskischen Lichtkegels $r = t$

liegen. Für $r > t$ werden s und ω imaginär. Für diesen Teil des vierdimensionalen Kontinuums kann man natürlich in entsprechender Weise Koordinaten einführen, doch besitzen diese wohl kein physikalisches Interesse. Wie man sieht, bildet der Lichtkegel einen natürlichen Rand für die Eigenfunktionen des vierdimensionalen Laplaceschen Operators. (Entsprechendes gilt natürlich später für den Diracschen Operator.) Physikalisch bedeutet das offenbar, daß man als Eigenfunktionen des Problems keine Lösungen bekommt, die sich als kräftefreie Trägheitsbewegungen auffassen lassen.

§ 4. Die Diracschen Gleichungen. Rein gruppentheoretisch betrachtet, unterscheidet sich (nach Weyl) die Diracsche Theorie dadurch von der bisherigen, daß in ihr der Spiegelung eine nicht triviale lineare Transformation entspricht. Beim Laplaceschen Operator bewirkt die Spiegelung nur eine Multiplikation der Eigenfunktionen mit $+1$ oder -1, die von der identischen Transformation nicht verschieden ist, da die Wellenfunktionen nur bis auf einen komplexen Faktor bestimmt sind.

Bevor wir zu den vierreihigen Matrizen übergehen, betrachten wir einige Eigenschaften der zweireihigen Matrizen. Wir führen zunächst den oben erwähnten direkten Beweis für die Isomorphie zwischen der Lorentzgruppe und der unimodularen komplexen Gruppe in zwei Dimensionen. $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ seien wieder die Paulimatrizen und σ_0 die zweidimensionale Einheitsmatrix. Die Größe

$$H = x_0\sigma_0 + x_1\sigma_1 + x_2\sigma_2 + x_3\sigma_3$$

ist hermitisch, wenn die Variablen x reell sind. Sei S eine unimodulare Matrix und bezeichnet S^* in der üblichen Weise die transponiert-konjugierte zu S, so ist

$$S^*HS$$

wieder hermitisch und läßt sich also wieder in der Form $\Sigma x_i\sigma_i$ darstellen. Daher erfahren die x bei der Anwendung von S eine lineare Transformation mit reellen Koeffizienten und dabei bleibt

$$\mathrm{Det}\, H = x_0^2 - x_1^2 - x_2^2 - x_3^2$$

invariant, die Transformation ist also eine Lorentztransformation. Wir betrachten ferner den Ausdruck

$$K = (x_1 + iy_1)\sigma_1 + (x_2 + iy_2)\sigma_2 + (x_3 + iy_3)\sigma_3$$

mit reellen x und y, die wir noch der Nebenbedingung

$$(x, y) = x_1y_1 + x_2y_2 + x_3y_3 = 0$$

unterwerfen wollen. Wir unterwerfen K einer Transformation

$$S^{-1}KS$$

mit einer unimodularen Matrix S. Wir wollen zeigen, daß die transformierte Matrix sich wieder in derselben Form wie K darstellen läßt und daß die neuen x und y aus den alten durch eine Transformation hervorgehen, bei der sich die x und y wie die Komponenten eines Sechservektors unter einer Lorentztransformation verhalten. Zunächst fragt es sich, ob die transformierte Matrix sich wieder als Linearaggregat aus $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ allein und linear unabhängig von der Einheit darstellen läßt. Die Bedingung hierfür lautet, daß das Quadrat der Matrix eine Zahl sein muß. Nun ist

$$K^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 - y_1^2 - y_2^2 - y_3^2,$$

und dies bleibt bei der Transformation mit S invariant. Daher erfahren die x und y eine Lorentztransformation.

Wir gehen nun zu den vierreihigen Matrizen über. Die Paulimatrizen erweitern wir zu entsprechenden Vierermatrizen, die wir ebenfalls mit σ bezeichnen:

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 \\ 0 & \sigma_1 \end{pmatrix}, \ \ldots$$

ferner setzen wir

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_0 \\ -\sigma_0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_0 \\ \sigma_0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \gamma = \begin{pmatrix} \sigma_0 & 0 \\ 0 & -\sigma_0 \end{pmatrix}.$$

Dabei ist

$$\begin{aligned} \alpha^2 = -1, \ \beta^2 = \gamma^2 = 1, \\ \alpha\beta = -\beta\alpha = \gamma, \\ \beta\gamma = -\gamma\beta = -\alpha, \\ \gamma\alpha = -\alpha\gamma = \beta. \end{aligned}$$

Die Größen α, β, γ sind mit den σ vertauschbar. Es gibt sechzehn linear unabhängige Matrizen von vier Zeilen und Kolonnen. Diese ordnen wir in dem folgenden Schema an, dessen Bedeutung nachher erklärt werden soll. Wir schreiben dabei $\beta\sigma$ für den Vektor mit den Komponenten $\beta\sigma_1, \beta\sigma_2, \beta\sigma_3$:

$$\left.\begin{aligned} 1 &\leftrightarrow \Box, \\ \gamma &\leftrightarrow m^2 - l^2, \\ \left.\begin{matrix} \alpha, \beta\sigma \\ \beta, \alpha\sigma \end{matrix}\right\} &\leftrightarrow p_t, p, \\ \sigma, i\gamma\sigma &\leftrightarrow m, l. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Der Operator $\Box$ ist durch (14) gegeben. m, l und p bedeuten natürlich ebenso wie σ Vektoren. Diese Tabelle werden wir im folgenden als das Zuordnungsschema bezeichnen. Auf der linken Seite stehen 16 Vierermatrizen, die, wie man leicht sehen kann, linear unabhängig voneinander sind. Wir führen nun einige Eigenschaften dieses Schemas an. Man denke

sich zur Normierung alle auf der linken Seite stehenden Größen mit dem Faktor $\frac{1}{2}h$ multipliziert. Zwischen den m und l gelten die Vertauschungsrelationen (10). Genau dieselben Beziehungen gelten zwischen den Größen σ und $i\gamma\sigma$ auf der linken Seite. Die Formeln (13) gelten ebenso, wenn man an Stelle der rechts stehenden Größen des Zuordnungsschemas die entsprechenden links stehenden Größen einsetzt. Dabei kann man anstatt der p irgendeinen der beiden links stehenden Vierervektoren nehmen. Schließlich ist noch zu bemerken, daß die Vertauschbarkeit von γ mit σ und $i\gamma\sigma$ ebenfalls der rechten Seite analog ist. Multipliziert man die Größen auf der linken Seite des Schemas skalar in diejenigen der rechten Seite, so erhält man die Operatoren

$$\left.\begin{aligned} \nabla_\alpha &= \alpha\, p_t + \beta\,(\sigma, p), \\ \nabla_\beta &= \beta\, p_t + \alpha\,(\sigma, p), \\ \Lambda &= (\sigma, m) + i\gamma\,(\sigma, l). \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Der Operator Λ ist reduzibel, er zerfällt in die beiden anderen

$$(m + il, \sigma),$$
$$(m - il, \sigma).$$

Auf die drei Operatoren (17) üben wir gleichzeitig eine Transformation der Gestalt

$$T^{-1} \nabla T$$

aus, wo die Matrix T lautet

$$T = \begin{pmatrix} S & 0 \\ 0 & S^{+-1} \end{pmatrix}$$

und S eine unimodulare Matrix ist. Dabei erfahren die p eine Lorentztransformation, und zwar für die beiden Diracschen Operatoren ∇ die gleiche, und ferner transformieren sich die m und l von Λ in der richtigen Weise als die Komponenten eines Sechservektors. Bezüglich der Spiegelung verhalten sich die beiden Diracschen Operatoren verschieden, und zwar bewirkt eine Transformation mit der Matrix α bei dem ersten Operator eine Umkehrung der Raumachsen, beim zweiten Operator eine Umkehrung der Zeitachse. Transformiert man mit β, so wird bei ∇_α die Zeitachse, bei ∇_β werden die Raumachsen umgekehrt.

Durch Aufmultiplizieren der Diracschen Operatoren erhält man den Laplaceschen Operator

$$\nabla_\alpha \nabla_\beta = -\nabla_\beta \nabla_\alpha = \gamma \Box.$$

Ferner gilt die Beziehung

$$\Lambda\,(\Lambda + 2h) = m^2 - l^2,$$

deren Beweis wir hier übergehen wollen, da wir sie nachher nicht mehr brauchen.

Die nächste Aufgabe wird sein, sechs Momente M und L aufzusuchen, die den Vertauschungsrelationen (10) genügen und sämtlich mit einem Diracschen Operator vertauschbar sind. Man findet leicht, daß diese Forderungen erfüllt werden durch die Ausdrücke

$$M_x = m_x + \frac{h}{2}\sigma_1,$$

$$L_x = l_x - \frac{ih}{2}\gamma\sigma_1,$$

und zwar gleichzeitig für die *beiden* Diracschen Operatoren. Nun läßt sich auch sofort das Problem lösen, die Diracschen Gleichungen in den Polarkoordinaten (15) zu separieren, d. h. einen nur von den m und l abhängigen Operator zu finden, der mit ∇ vertauschbar ist. Ein solcher wird mit Rücksicht auf (12) geliefert durch

$$(L, M) = \frac{h}{2}(l,\sigma) - \frac{ih}{2}\gamma(m,\sigma) - \frac{3ih^2}{4}\gamma = -\frac{ih}{2}\gamma\left(\Lambda + \frac{3h}{2}\right). \quad (18)$$

Was die Interpretation einer relativistischen Wellentheorie betrifft, so dürfte sich im gegenwärtigen Augenblick darüber kaum etwas Abschließendes sagen lassen. Doch mag es vielleicht trotzdem erlaubt sein, einige Vermutungen in dieser Richtung zu äußern. Die Interpretation wird an das Zuordnungsschema (16) anzuknüpfen haben. Auf Grund dieses Schemas entspricht jedem infinitesimalen Operator der Systemgruppe (jeder „physikalischen Größe", vgl. das Ende von § 1) eine bzw. zwei vierreihige Matrizen. Mit Hilfe der Lösungen der Eigenwertprobleme (17) kann man aus diesen Matrizen die entsprechenden *Bilinearformen* bilden. Den infinitesimalen Operatoren der Systemgruppe sind auf diese Weise stetige *Dichtefunktionen* zugeordnet, welche die Gestalt von Vektorfeldern im vierdimensionalen Kontinuum haben. Diese Funktionen dürften der Interpretation der Theorie zugrunde zu legen sein. Es ist in diesem Zusammenhang aber zu beachten, daß die speziellen statistischen Aussagen, welche sich auf die *Eigenwerte* eines Operators beziehen, in der relativistischen Theorie nicht mehr brauchbar sind, da, wie wir gesehen haben, Operatoren auftreten können, die keine reellen Eigenwerte besitzen. Daher dürfte es wohl auch kaum sinnvoll sein, die Diracschen Vierermatrizen als „Größen" im strengen Sinne der Transformationstheorie anzusehen, zumal die übliche Interpretation sich ganz an das Korrespondenzprinzip

anschließt, die Vierermatrizen aber kein Analogon in der makroskopischen Mechanik besitzen.

Mit einem abstrakt durch seine Gruppe gegebenen System sind natürlich sehr verschieden raumzeitliche Abläufe der Kontinuumsfunktionen verträglich. Jeder solchen Funktion, die eine Lösung des Problems darstellt entspricht eine Realisierung des Systems durch einen bestimmten individuellen Ablauf. Die Aussagen statistischer Art erhält man bei denjenigen Fragestellungen, die sich unmittelbar auf die Experimente beziehen. Bei einem Experiment bringt man im einfachsten Falle zwei vorher getrennte Systeme miteinander in Wechselwirkung und trennt sie dann wieder. Man kann fragen, wie die Dichtefunktionen der beiden Systeme nach dem Wechselwirkungsprozeß aussehen werden, falls ihr Verlauf vor dem Prozeß bekannt gewesen ist. Oder man setzt etwa die Dichtefunktionen des einen Teilsystems vor und nach dem Prozeß als bekannt voraus und fragt nach dem Verlauf der Dichtefunktionen des anderen Teilsystems. Die Antwort auf derartige Fragen wird durch die Zuordnung von Wahrscheinlichkeitskoeffizienten zu den Dichtefunktionen gegeben. Insoweit es möglich ist, die statistischen Aussagen in derartiger Weise mit Hilfe der Dichtefunktionen allein ohne Zuhilfenahme der erzeugenden Operatoren zu formulieren, dürfte einem Anschluß des gruppentheoretischen Schemas an die übliche statistische Interpretation wohl nichts im Wege stehen.

Die vorliegende Arbeit habe ich während meiner Tätigkeit am Ukrainischen Physiko-Technischen Institut zur Charkow begonnen und in Berlin beendet. Herrn Prof. Schrödinger möchte ich für seine wertvolle Kritik und viele anregende Diskussionen danken. Herrn F. Möglich bin ich für verschiedene Hinweise in mathematischen Fragen zu Dank verpflichtet.

Struktur und Zeemaneffekt des Neonfunkenspektrums, Ne II.

Von **T. L. de Bruin** und **C. J. Bakker** in Amsterdam.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. März 1931.)

Fortsetzung der Analyse des Neonfunkenspektrums mit Hilfe der Zeemaneffekte. Das in einer früheren Arbeit mitgeteilte Niveauschema mit der Grenze ^3P ist durch einige Terme ergänzt. Die theoretisch möglichen Dublettermsysteme mit den Grenzen ^1D und ^1S des Ions sind gefunden worden. Die Tabelle von klassifizierten Ne II-Linien enthält 280 Linien. Die g-Werte von 3 s, 3 p (^3P, ^1D, ^1S) sind mitgeteilt und der g-Summensatz ist geprüft. Die Zeemaneffekte von 40 Linien sind mitgeteilt.

1. Die vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung der in der früheren Arbeit mitgeteilten Analyse* und Untersuchung der Zeemaneffekte** des Funkenspektrums des einfach ionisierten Neons, Ne II.

2. Wellenlängenmaterial. Für das Wellenlängenmaterial sind die alten Messungen benutzt, welche mit einem Konkavgitter von 2 m Krümmungsradius und mit einer Dispersion in erster Ordnung von 8,8 Å/mm erhalten wurden. Einige neue schwache Linien sind in dieser Abhandlung zugefügt worden. Die Genauigkeit der Messungen beträgt ungefähr 0,03 Å. Für Photographien des Spektrums sei auf die frühere Arbeit verwiesen.

3. Analyse. Das theoretische Termschema sieht bekanntlich wie folgt aus:

Tabelle 1. Neon II.

Elektronenkonfiguration										Symbol	Basisterm ^3P		Basisterm ^1D	Basisterm ^1S
											Terme		Terme	Terme
1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f		Quartett	Dublett	Dublett	Dublett
2	2	5								s^2p^5		P		
2	1	6								sp^6		S		
2	2	4	1							$s^2p^4 . 3s$	P	P	D	S
2	2	4		1						$s^2p^4 . 3p$	DPS	DPS	FDP	P
2	2	4			1					$s^2p^4 . 3d$	FDP	FDP	$GFDPS$	D
2	2	4				1				$s^2p^4 . 4s$	P	P	D	S
2	2	4					1			$s^2p^4 . 4p$	DPS	DPS	FDP	P
2	2	4						1		$s^2p^4 . 4d$	FDP	FDP	$GFDPS$	D
2	2	4							1	$s^2p^4 . 4f$	GFD	GFD	$HGFDP$	F

* T. L. de Bruin, ZS. f. Phys. **44**, 157, 1927; **46**, 856, 1928.

** C. J. Bakker, Proc. Amsterdam **32**, 515, 1929.

Tabelle 2.

Termtabelle Ne II *(Grenze* ^3P*).*

Nr.	Term	Termwerte	Termdifferenz	Theorie	g-Werte Landé	g-Werte beob.	Nr.	Term	Termwerte	Termdifferenz	Theorie	g-Werte Landé	g-Werte beob.
1	$^3P_2$	331 629		$2p$			42	$^3P_2$	77 466,0		$3p$	1,33	1,33
2	$^3P_1$	330 847	782				43	$^3P_1$	77 339,0	127,0		0,67	0,71
3	$^4P_3$	112 500,0			1,60	1,60	44	$^4P_3$	49 633,0				
4	$^4P_2$	111 982,2	517,8		1,73	1,73	45	$^4P_2$	49 256,3	376,7			
5	$^4P_1$	111 683,1	299,1	$3s$	2,67	2,67	46	$^4P_1$	48 950,8	305,5	$4s$		
6	$^2P_2$	107 543,7			1,33	1,33	47	$^2P_2$	48 309,3				
7	$^2P_1$	106 931,2	612,5		0,67	0,67	48	$^2P_1$	47 736,5	572,8			
8	$^4P_3$	85 438,2			1,60	1,60	49	$^4P_3$	↑				
9	$^4P_2$	85 215,6	222,6		1,73	1,73	50	$^4P_2$					
10	$^4P_1$	85 033,1	182,5		2,67	2,67	51	$^4P_1$					
11	$^4D_4$	82 522,2			1,43	1,43	52	$^4D_4$	41 100				
12	$^4D_3$	82 184,9	337,2		1,37	1,37	53	$^4D_3$					
13	$^4D_2$	81 935,2	249,7		1,20	1,20	54	$^4D_2$					
14	$^4D_1$	81 791,1	144,1	$3p$	0,00	0,00	55	$^4D_1$			$4p$		
15	$^4S_2$	78 677,0			2,00	—	56	$^4S_2$	38 300				
16	$^2D_3$	80 619,7			1,20	1,20	57	$^2D_3$					
17	$^2D_2$	80 108,3	511,4		0,80	0,80	58	$^2D_2$					
18	$^2S_1$	78 832,2			2,00	1,96	59	$^2S_1$	↓				
19	$^4D_4$	52 493,9					60	$^2D_3$	51 362,0				
20	$^4D_3$	52 412,4	81,5				61	$^2D_2$	51 157,4	204,6			
21	$^4D_2$	52 306,2	106,2										
22	$^4D_1$	52 207,9	98,3				62	$^2F_4$	51 369,0				
23	$^4F_5$	51 458,6					63	$^2F_3$	50 833,7	535,3			
24	$^4F_4$	50 930,5	528,1	$3d$			64	$^2P_2$	49 910,7			1,33	1,25
25	$^4F_3$	50 604,9	325,6				65	$^2P_1$	50 298,5	− 387,8	$3d$	0,67	0,70
26	$^4F_2$	50 683,4	− 78,5										
27	$^4P_3$	50 459,5											
28	$^4P_2$	50 641,3	− 181,8										
29	$^4P_1$	50 862,8	− 221,5										
30	$^4D_4$	28 802,4					66	$^2D_3$	27 750,7			?	
31	$^4D_3$	28 787,5	14,9				67	$^2D_2$	28 167,6	416,9		?	
32	$^4D_2$	28 727,8	59,7										
33	$^4D_1$	28 641,8	86,0				68	$^2F_4$					
34	$^4F_5$	28 727,2					69	$^2F_3$			$4f$		
35	$^4F_4$	28 102,2	625,0										
36	$^4F_3$	27 806,4	295,8	$4f$			70	$^2G_5$					
37	$^4F_2$	28 121,4	− 315,0				71	$^2G_4$					
38	$^4G_6$	28 157,3											
39	$^4G_5$	28 167,9	− 10,6				72	$^2S_1$	114 576		sp^6		
40	$^4G_4$	27 931,9	236,0										
41	$^4G_3$	28 030,7	117,8										

Termtabelle Ne II.

Nr.	Term	Termwerte	Termdifferenz	Theorie	g-Werte Landé	g-Werte beob.	Nr.	Term	Termwerte	Termdifferenz	Theorie	g-Werte Landé	g-Werte beob.
		Grenze ^1D.							*Grenze* ^1S.				
73	$^2D_3$	85 238,3	3,5	$3s$	1,20	1,20	90	$^2S_1$	55 013,2		$3s$	2,00	2,00
74	$^2D_2$	85 234,8			0,80	0,80							
75	$^2F_4$	57 223,5	− 44,4	$3p$	1,14	1,14	91	$^2P_2$	26 292,0	10,1	$3p$	1,33	1,33
76	$^2F_3$	57 267,9			0,86	0,86	92	$^2P_1$	26 181,9			0,67	0,67
77	$^2P_2$	55 356,2	235,5		1,33	1,33							
78	$^2P_1$	55 120,7			0,67	0,67							
79	$^2D_3$	54 288,7	− 18,5		1,20	1,20							
80	$^2D_2$	54 307,2			0,80	0,80							
81	$^2G_5$	26 268,6	1,0	$3d$			93	$^2D_3$	3 736,5	13,5	$3d$		
82	$^2G_4$	26 267,6					94	$^2D_2$	3 723,0				
83	$^2F_4$	23 642,6	111,1										
84	$^2F_3$	23 531,5											
85	$^2D_3$	24 945,0	− 445,0										
86	$^2D_2$	25 390,0											
87	$^2P_2$	26 050,0	− 15,3										
88	$^2P_1$	26 065,9											
89	$^2S_1$	22 585,0											

4. *Niveauschema. Termtabelle.* Die Fig. 1 stellt das Niveauschema des Ne II-Spektrums dar. Um die Übersicht zu erleichtern, sind die Feinstrukturen der Terme nicht angegeben.

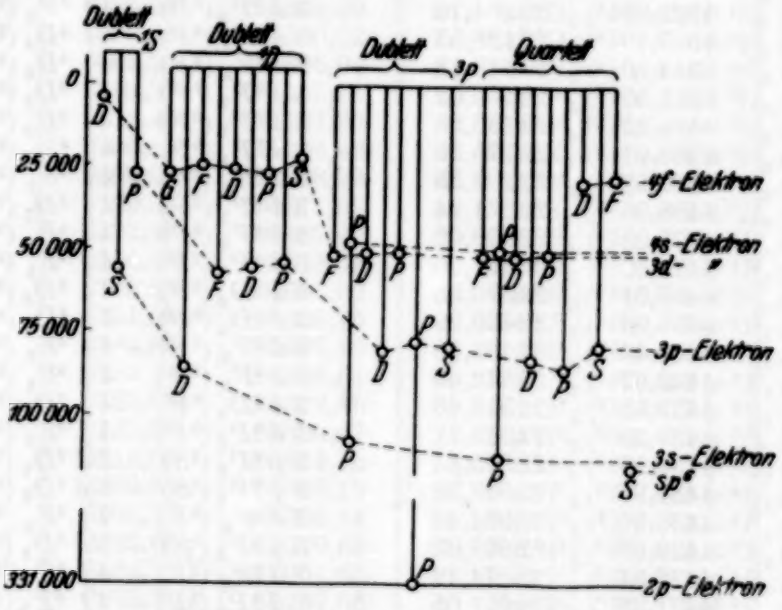


Fig. 1. Energieniveaus im einmal ionisierten Neonatom, Ne II.

Tabelle 3. Tabelle von klassifizierten Ne II*-Linien.*

Int.	λ I. Å.	ν_{vac}	Kombination
0	4922,3	20310,0	$4s\ ^4P_1\ (^3P) - 4f\ ^4D_1\ (^3P)$
0	4869,8	20529,0	$4s\ ^4P_2\ (^3P) - 4f\ ^4D_2\ (^3P)$
0	4849,4	20615,4	$4s\ ^4P_2\ (^3P) - 4f\ ^4D_1\ (^3P)$
2	4795,62	20846,55	$4s\ ^4P_3\ (^3P) - 4f\ ^4D_3\ (^3P)$
1	4781,95	20906,14	$4s\ ^4P_3\ (^3P) - 4f\ ^4D_2\ (^3P)$
1	4732,53	21124,46	$3d\ ^2P_2\ (^3P) - 4f\ ^4D_3\ (^3P)$
½	4730,24	21134,68	$4s\ ^4P_3\ (^3P) - 4f\ ^4P_3\ (^3P)$
1½	4719,37	21183,36	$3d\ ^2P_2\ (^3P) - 4f\ ^4D_2\ (^3P)$
2	4710,04	21225,32	$4s\ ^4P_2\ (^3P) - 4f\ ^4G_3\ (^3P)$
0	4701,2	21265,2	$4s\ ^4P_1\ (^3P) - 4f\ ^4P_2\ (^3P)$
0	4700,1	21270,2	$3d\ ^2P_2\ (^3P) - 4f\ ^4D_1\ (^3P)$
½	4647,34	21511,68	$4s\ ^4P_3\ (^3P) - 4f\ ^4F_2\ (^3P)$
2	4634,73	21570,21	$3d\ ^2P_1\ (^3P) - 4f\ ^4D_2\ (^3P)$
3	4627,85	21602,27	$4s\ ^4P_3\ (^3P) - 4f\ ^4G_3\ (^3P)$
4	4615,98	21657,83	$3d\ ^2P_1\ (^3P) - 4f\ ^4D_1\ (^3P)$ $3d\ ^4P_3\ (^3P) - 4f\ ^4D_4\ (^3P)$
1	4612,89	21672,33	$3d\ ^4P_3\ (^3P) - 4f\ ^4D_3\ (^3P)$
1	4600,11	21732,54	$3d\ ^4P_3\ (^3P) - 4f\ ^4D_2\ (^3P)$
3	4588,13	21789,28	$3d\ ^2P_2\ (^3P) - 4f\ ^4F_2\ (^3P)$
3	4580,35	21826,29	$4s\ ^4P_3\ (^3P) - 4f\ ^4F_3\ (^3P)$
1	4574,49	21854,23	$3d\ ^4P_2\ (^3P) - 4f\ ^4D_3\ (^3P)$
5	4569,01	21880,47	$3d\ ^2P_2\ (^3P) - 4f\ ^4G_3\ (^3P)$
1	4565,49	21897,33	$3d\ ^4F_2\ (^3P) - 4f\ ^4D_3\ (^3P)$
1	4562,05	21913,84	$3d\ ^4P_2\ (^3P) - 4f\ ^4D_2\ (^3P)$
4	4553,16	21956,64	$3d\ ^4F_2\ (^3P) - 4f\ ^4D_2\ (^3P)$
1	4544,11	22000,37	$3d\ ^4P_2\ (^3P) - 4f\ ^4D_1\ (^3P)$
3	4535,47	22042,27	$3d\ ^4F_2\ (^3P) - 4f\ ^4D_1\ (^3P)$
2	4534,66	22046,21	$3d\ ^2F_3\ (^3P) - 4f\ ^4D_3\ (^3P)$
4	4522,66	22104,70	$3d\ ^2P_2\ (^3P) - 4f\ ^4F_3\ (^3P)$
2	4517,79	22128,53	$3d\ ^4F_4\ (^3P) - 4f\ ^4D_4\ (^3P)$
2	4514,80	22143,18	$3d\ ^4F_4\ (^3P) - 4f\ ^4D_3\ (^3P)$
4	4511,37	22160,02	$3d\ ^2P_2\ (^3P) - 4f\ ^2D_3\ (^3P)$?
2	4511,29	22130,98	$3d\ ^2P_1\ (^3P) - 4f\ ^2D_2\ (^3P)$?
3	4508,21	22175,55	$3d\ ^2P_1\ (^3P) - 4f\ ^4F_2\ (^3P)$
½	4502,52	22203,58	$3d\ ^4F_4\ (^3P) - 4f\ ^4F_5\ (^3P)$
5	4498,94	22221,24	$3d\ ^4P_1\ (^3P) - 4f\ ^4D_1\ (^3P)$
1	4475,22	22339,02	$3d\ ^4P_3\ (^3P) - 4f\ ^4F_2\ (^3P)$
3	4471,52	22357,50	$3d\ ^4P_2\ (^3P) - 4f\ ^4F_4\ (^3P)$
5	4468,91	22370,55	$3d\ ^2D_2\ (^3P) - 4f\ ^4D_3\ (^3P)$
5	4456,95	22430,59	$3d\ ^2D_2\ (^3P) - 4f\ ^4D_2\ (^3P)$
3	4446,46	22483,50	$3d\ ^4F_3\ (^3P) - 4f\ ^4F_2\ (^3P)$
3	4442,67	22502,69	$3d\ ^4F_3\ (^3P) - 4f\ ^4F_4\ (^3P)$
2	4439,95	22516,48	$3d\ ^2D_2\ (^3P) - 4f\ ^4D_1\ (^3P)$
3	4439,30	22519,77	$3d\ ^4P_2\ (^3P) - 4f\ ^4F_2\ (^3P)$
1	4432,26	22555,54	$3p\ ^2P_2\ (^1S) - 3d\ ^2D_3\ (^1S)$
1	4431,67	22558,55	$3p\ ^2P_1\ (^1S) - 3d\ ^2D_2\ (^1S)$
4	4430,90	22562,46	$3d\ ^4F_2\ (^3P) - 4f\ ^4F_2\ (^3P)$
2	4429,60	22569,09	$3p\ ^2P_2\ (^1S) - 3d\ ^2D_3\ (^1S)$
6	4428,54	22574,49	$3d\ ^4F_3\ (^3P) - 4f\ ^4G_3\ (^3P)$
3	4421,38	22611,05	$3d\ ^4P_2\ (^3P) - 4f\ ^4P_3\ (^3P)$
2	4416,77	22634,65	$3d\ ^2D_3\ (^3P) - 4f\ ^4D_2\ (^3P)$

Int.	λ I. Å.	ν_{vac}	Kombination
4	4413,20	22652,95	$3d\,{}^4F_2\,({}^3P) - 4f\,{}^4P_3\,({}^3P)$ $3d\,{}^4P_3\,({}^3P) - 4f\,{}^4F_3\,({}^3P)$
2	4412,54	22656,34	$3d\,{}^4F_5\,({}^3P) - 4f\,{}^4D_4\,({}^3P)$
7	4409,30	22672,99	$3d\,{}^4F_3\,({}^3P) - 4f\,{}^4G_4\,({}^3P)$
6	4397,94	22731,55	$3d\,{}^4F_5\,({}^3P) - 4f\,{}^4F_5\,({}^3P)$
7	4391,94	22762,61	$3d\,{}^4F_4\,({}^3P) - 4f\,{}^4G_5\,({}^3P)$
2	4385,00	22798,63	$3d\,{}^4F_3\,({}^3P) - 4f\,{}^4F_3\,({}^3P)$
1	4384,08	22803,42	$3d\,{}^2F_3\,({}^3P) - 4f\,{}^4P_3\,({}^3P)$
6	4379,50	22827,26	$3d\,{}^4F_4\,({}^3P) - 4f\,{}^4F_4\,({}^3P)$
2	4377,95	22835,34	$3d\,{}^4P_2\,({}^3P) - 4f\,{}^4F_3\,({}^3P)$
5	4369,77	22878,10	$3d\,{}^4F_2\,({}^3P) - 4f\,{}^4F_3\,({}^3P)$
2	4365,72	22899,32	$3d\,{}^4F_4\,({}^3P) - 4f\,{}^4G_3\,({}^3P)$
2	4341,42	23027,49	$3d\,{}^2F_3\,({}^3P) - 4f\,{}^4F_3\,({}^3P)$
1	4339,78	23036,19	$3d\,{}^2D_2\,({}^3P) - 4f\,{}^4F_2\,({}^3P)$
1	4322,66	23127,42	$3d\,{}^2D_2\,({}^3P) - 4f\,{}^4G_3\,({}^3P)$
6	4290,40	23301,32	$3d\,{}^4F_5\,({}^3P) - 4f\,{}^4G_6\,({}^3P)$
3	4257,82	23479,61	$3d\,{}^4D_1\,({}^3P) - 4f\,{}^4D_2\,({}^3P)$
4	4250,68	23519,05	$3d\,{}^4D_2\,({}^3P) - 4f\,{}^4D_3\,({}^3P)$
0	4244,17	23555,12	$3d\,{}^2D_3\,({}^3P) - 4f\,{}^4F_3\,({}^3P)$
1	4242,20	23566,06	$3d\,{}^4D_1\,({}^3P) - 4f\,{}^4D_1\,({}^3P)$
2	4239,95	23578,56	$3d\,{}^4D_2\,({}^3P) - 4f\,{}^4D_2\,({}^3P)$
4	4231,60	23625,09	$3d\,{}^4D_3\,({}^3P) - 4f\,{}^4D_3\,({}^3P)$
1	4224,57	23664,40	$3d\,{}^4D_2\,({}^3P) - 4f\,{}^4D_1\,({}^3P)$
2	4220,92	23684,87	$3d\,{}^4D_3\,({}^3P) - 4f\,{}^4D_2\,({}^3P)$
6	4219,76	23691,38	$3d\,{}^4D_4\,({}^3P) - 4f\,{}^4D_4\,({}^3P)$
3	4217,15	23706,04	$3d\,{}^4D_4\,({}^3P) - 4f\,{}^4D_3\,({}^3P)$
2	4206,43	23766,46	$3d\,{}^4D_4\,({}^3P) - 4f\,{}^4F_5\,({}^3P)$
3	4150,67	24085,73	$3d\,{}^4D_1\,({}^3P) - 4f\,{}^4F_2\,({}^3P)$
3	4133,65	24184,90	$3d\,{}^4D_2\,({}^3P) - 4f\,{}^4F_2\,({}^3P)$
0	4118,10	24276,22	$3d\,{}^4D_2\,({}^3P) - 4f\,{}^4G_3\,({}^3P)$
1 *d*	4100,30	24381,60	$3d\,{}^4D_3\,({}^3P) - 4f\,{}^4G_3\,({}^3P)$
4	4098,77	24390,70	$3d\,{}^4D_4\,({}^3P) - 4f\,{}^4F_4\,({}^3P)$
1	4086,69	24462,80	$3d\,{}^4D_4\,({}^3P) - 4f\,{}^4G_3\,({}^3P)$
2 *d*	4080,48	24500,02	$3d\,{}^4D_2\,({}^3P) - 4f\,{}^4F_3\,({}^3P)$
3	4062,90	24606,04	$3d\,{}^4D_3\,({}^3P) - 4f\,{}^4F_3\,({}^3P)$
7	3829,77	26103,85	$3p\,{}^2P_2\,({}^3P) - 3d\,{}^2D_3\,({}^3P)$
6	3818,44	26181,30	$3p\,{}^2P_1\,({}^3P) - 3d\,{}^2D_2\,({}^3P)$
2	3806,30	26264,80	$3p\,{}^4S_2\,({}^3P) - 3d\,{}^4D_3\,({}^3P)$
5	3800,02	26308,23	$3p\,{}^2P_2\,({}^3P) - 3d\,{}^2D_2\,({}^3P)$
1	3790,96	26371,07	$3p\,{}^4S_2\,({}^3P) - 3d\,{}^4D_2\,({}^3P)$
8	3777,16	26467,42	$3s\,{}^4P_1\,({}^3P) - 3p\,{}^4P_2\,({}^3P)$
8	3766,29	26543,81	$3s\,{}^4P_2\,({}^3P) - 3p\,{}^4P_3\,({}^3P)$
5	3753,83	26631,92	$3p\,{}^2P_2\,({}^3P) - 3d\,{}^2F_3\,({}^3P)$
5	3751,26	26650,16	$3s\,{}^4P_1\,({}^3P) - 3p\,{}^4P_1\,({}^3P)$
4	3744,66	26697,12	$3p\,{}^2P_1\,({}^3P) - 3d\,{}^4P_2\,({}^3P)$
7	3734,94	26766,61	$3s\,{}^4P_2\,({}^3P) - 3p\,{}^4P_2\,({}^3P)$
9	3727,08	26823,06	$3s\,{}^2P_1\,({}^3P) - 3p\,{}^2D_2\,({}^3P)$
2	3721,86	26860,67	$3p\,{}^2P_2\,({}^3P) - 3d\,{}^4F_3\,({}^3P)$
10	3713,09	26924,12	$3s\,{}^2P_2\,({}^3P) - 3p\,{}^2D_3\,({}^3P)$
7	3709,64	26949,15	$3s\,{}^4P_2\,({}^3P) - 3p\,{}^4P_1\,({}^3P)$
4	3701,81	27006,14	$3p\,{}^2P_2\,({}^3P) - 3d\,{}^4P_3\,({}^3P)$
2	3697,09	27040,63	$3p\,{}^2P_1\,({}^3P) - 3d\,{}^2P_1\,({}^3P)$
10	3694,22	27061,63	$3s\,{}^4P_3\,({}^3P) - 3p\,{}^4P_3\,({}^3P)$
2	3679,80	27167,68	$3p\,{}^2P_2\,({}^3P) - 3d\,{}^2P_1\,({}^3P)$
9	3664,09	27284,16	$3s\,{}^4P_3\,({}^3P) - 3p\,{}^4P_2\,({}^3P)$

Int.	λ I. Å.	ν_{vac}	Kombination
3	3659,93	27315,17	$3p\,^4S_2\,(^3P) - 3d\,^2D_3\,(^3P)$
4	3644,86	27428,10	$3p\,^2P_1\,(^3P) - 3d\,^2P_2\,(^3P)$
5	3643,89	27435,41	$3s\,^2P_2\,(^3P) - 3p\,^2D_2\,(^3P)$
2	3632,75	27519,54	$3p\,^4S_2\,(^3P) - 3d\,^2D_2\,(^3P)$
4	3628,06	27555,11	$3p\,^2P_2\,(^3P) - 3d\,^2P_2\,(^3P)$
3	3612,35	27674,94	$3p\,^2S_1\,(^3P) - 3d\,^2D_2\,(^3P)$
4	3594,18	27814,85	$3p\,^4S_2\,(^3P) - 3d\,^4P_1\,(^3P)$
2	3590,47	27843,59	$3p\,^4S_2\,(^3P) - 3d\,^2F_3\,(^3P)$
5	3574,64	27966,89	$3s\,^2D_2\,(^1D) - 3p\,^2F_3\,(^1D)$
0	3574,23	27970,10	$3s\,^2D_3\,(^1D) - 3p\,^2F_3\,(^1D)$
4	3571,26	27993,36	$3p\,^4S_2\,(^3P) - 3d\,^4F_2\,(^3P)$
6	3568,53	28014,77	$3s\,^2D_3\,(^1D) - 3p\,^2F_4\,(^1D)$
4	3565,84	28035,91	$3p\,^4S_2\,(^3P) - 3d\,^4P_2\,(^3P)$
4	3561,23	28072,20	$3p\,^4S_2\,(^3P) - 3d\,^4F_3\,(^3P)$
4	3557,84	28098,95	$3s\,^2P_1\,(^3P) - 3p\,^2S_1\,(^3P)$
1	3554,39	28126,22	$3p\,^2D_3\,(^3P) - 3d\,^4D_4\,(^3P)$
1	3551,52	28148,95	$3p\,^2S_1\,(^3P) - 3d\,^4F_2\,(^3P)$
1	3546,22	28191,01	$3p\,^2S_1\,(^3P) - 3d\,^4P_2\,(^3P)$
7	3542,90	28217,43	$3p\,^4S_2\,(^3P) - 3d\,^4P_3\,(^3P)$
2	3542,28	28222,37	$3p\,^2D_3\,(^1D) - 3d\,^2P_2\,(^1D)$
½	3539,94	28241,02	$3p\,^2D_2\,(^1D) - 3d\,^2P_2\,(^1D)$
3	3537,99	28256,59	$3p\,^2D_2\,(^1D) - 3d\,^2P_1\,(^1D)$
1	3522,72	28379,07	$3p\,^4S_2\,(^3P) - 3d\,^2P_1\,(^3P)$
5	3503,61	28533,85	$3p\,^2S_1\,(^3P) - 3d\,^2P_1\,(^3P)$
6	3481,96	28711,27	$3s\,^2P_2\,(^3P) - 3p\,^2S_1\,(^3P)$
2	3480,75	28721,25	$3s\,^2S_1\,(^1S) - 3p\,^2P_2\,(^1S)$
1	3479,53	28731,32	$3s\,^2S_1\,(^1S) - 3p\,^2P_1\,(^1S)$
3	3477,69	28746,52	$3p\,^2D_2\,(^3P) - 3d\,^2D_3\,(^3P)$
1	3475,25	28766,70	$3p\,^4S_2\,(^3P) - 3d\,^2P_2\,(^3P)$
2	3459,38	28898,60	$3p\,^2D_3\,(^1D) - 3d\,^2D_2\,(^1D)$
4 dr*	3456,68	28921,23	$3p\,^2S_1\,(^3P) - 3d\,^2P_2\,(^3P)$
3	3453,10	28951,22	$3p\,^2D_2\,(^3P) - 3d\,^2D_2\,(^3P)$
2	3443,70	29030,24	$3p\,^2P_1\,(^3P) - 4s\,^2P_2\,(^3P)$
1	3442,12	29043,56	$3p\,^4S_2\,(^3P) - 4s\,^4P_3\,(^3P)$
1	3440,80	29054,71	$3p\,^2P_1\,(^1D) - 3d\,^2P_1\,(^1D)$
2	3438,97	29070,17	$3p\,^2P_1\,(^1D) - 3d\,^2P_2\,(^1D)$
5	3428,76	29156,73	$3p\,^2P_2\,(^3P) - 4s\,^2P_2\,(^3P)$
5	3417,71	29251,10	$3p\,^2D_3\,(^3P) - 3d\,^2F_4\,(^3P)$
4	3416,87	29258,20	$3p\,^2D_3\,(^3P) - 3d\,^2D_3\,(^3P)$
2	3414,82	29275,75	$3p\,^2D_2\,(^3P) - 3d\,^2F_3\,(^3P)$
3	3413,13	29290,25	$3p\,^2P_2\,(^1D) - 3d\,^2P_1\,(^1D)$
1	3411,38	29305,28	$3p\,^2P_2\,(^1D) - 3d\,^2P_2\,(^1D)$
5	3406,88	29343,98	$3p\,^2D_3\,(^1D) - 3d\,^2D_3\,(^1D)$
4	3404,77	29362,16	$3p\,^2D_2\,(^1D) - 3d\,^2D_3\,(^1D)$
1	3397,90	29421,52	$3p\,^4S_2\,(^3P) - 4s\,^4P_2\,(^3P)$
5	3392,78	29465,91	$3s\,^2P_1\,(^3P) - 3p\,^2P_2\,(^3P)$
2	3390,56	29485,22	$3p\,^4D_1\,(^3P) - 3d\,^4D_2\,(^3P)$
6	3388,46	29503,49	$3p\,^2D_2\,(^3P) - 3d\,^4F_3\,(^3P)$
2	3386,24	29522,84	$3p\,^4D_2\,(^3P) - 3d\,^4D_3\,(^3P)$
1	3379,39	29582,67	$3p\,^4D_1\,(^3P) - 3d\,^4D_1\,(^3P)$
5	3378,28	29592,39	$3s\,^2P_1\,(^3P) - 3p\,^2P_1\,(^3P)$
2	3377,23	29601,59	$3p\,^2P_1\,(^3P) - 4s\,^2P_1\,(^3P)$
3	3374,10	29629,05	$3p\,^4D_2\,(^3P) - 3d\,^4D_2\,(^3P)$

* Die Linie 3457,16 = $3p\,^2D_2\,(^1D) - 3d^2\,D_2\,(^1D)$ koinzidiert mit 3456,68.

Int.	λ I. Å.	ν_{vac}	Kombination
4	3371,87	29648,65	$3p\,^2D_2\,(^3P) - 3d\,^4P_3\,(^3P)$
6	3367,20	29689,77	$3p\,^2D_3\,(^3P) - 3d\,^4F_4\,(^3P)$
2	3362,89	29727,81	$3p\,^4D_2\,(^3P) - 3d\,^4D_1\,(^3P)$
5	3360,63	29747,81	$3s\,^4P_1\,(^3P) - 3p\,^4D_2\,(^3P)$
3	3357,90	29771,99	$3p\,^4D_3\,(^3P) - 3d\,^4D_3\,(^3P)$
2	3356,35	29785,74	$3p\,^2D_3\,(^3P) - 3d\,^2F_3\,(^3P)$
7	3355,05	29797,28	$3s\,^4P_2\,(^3P) - 3p\,^4D_2\,(^3P)$
2	3353,63	29809,99	$3p\,^2D_2\,(^3P) - 3d\,^2P_1\,(^3P)$
1	3345,88	29878,94	$3s\,^2D_2\,(^1D) - 3p\,^2P_2\,(^1D)$
3	3345,49	29882,49	$3s\,^2D_3\,(^1D) - 3p\,^2P_2\,(^1D)$
5	3344,43	29891,90	$3s\,^4P_1\,(^3P) - 3p\,^4D_1\,(^3P)$
2	3336,12	29966,35	$3p\,^2P_2\,(^1D) - 3d\,^2D_2\,(^1D)$
10	3334,87	29977,58	$3s\,^4P_2\,(^3P) - 3p\,^4D_4\,(^3P)$
2	3330,78	30014,39	$3p\,^2D_3\,(^3P) - 3d\,^4F_3\,(^3P)$
4	3329,20	30028,63	$3p\,^4D_4\,(^3P) - 3d\,^4D_4\,(^3P)$
5	3327,16	30047,05	$3s\,^4P_2\,(^3P) - 3p\,^4D_2\,(^3P)$
7	3323,75	30077,87	$3s\,^2P_2\,(^3P) - 3p\,^2P_2\,(^3P)$
2	3320,29	30109,22	$3p\,^4D_4\,(^3P) - 3d\,^4D_3\,(^3P)$
3	3319,75	30114,11	$3s\,^2D_2\,(^1D) - 3p\,^2P_1\,(^1D)$
1	3314,60	30160,90	$3p\,^2D_3\,(^3P) - 3d\,^4P_3\,(^3P)$
3	3311,30	30190,96	$3s\,^4P_2\,(^3P) - 3p\,^4D_1\,(^3P)$
1	3310,55	30197,80	$3p\,^2D_2\,(^3P) - 3d\,^2P_2\,(^3P)$
3	3309,78	30204,83	$3s\,^2P_2\,(^3P) - 3p\,^2P_1\,(^3P)$
7	3297,74	30315,10	$3s\,^4P_3\,(^3P) - 3p\,^4D_3\,(^3P)$
2	3275,20	30523,72	$3p\,^2S_1\,(^3P) - 4s\,^2P_2\,(^3P)$
2	3270,79	30564,88	$3s\,^4P_3\,(^3P) - 3p\,^4D_2\,(^3P)$
3	3269,86	30573,57	$3p\,^4D_2\,(^3P) - 3d\,^2D_3\,(^3P)$
3	3263,43	30633,80	$3p\,^4D_1\,(^3P) - 3d\,^2D_2\,(^3P)$
2	3255,39	30709,46	$3p\,^2D_3\,(^3P) - 3d\,^2P_2\,(^3P)$
3 *dr*	3248,15	30777,91	$3p\,^4D_2\,(^3P) - 3d\,^2D_2\,(^3P)$
5	3244,15	30815,85	$3p\,^4D_3\,(^3P) - 3d\,^2F_4\,(^3P)$
2	3243,34	30823,55	$3p\,^4D_3\,(^3P) - 3d\,^2D_3\,(^3P)$
3	3232,38	30928,06	$3s\,^2D_2\,(^1D) - 3p\,^2D_2\,(^1D)$
0	3231,97	30931,98	$3s\,^2D_3\,(^1D) - 3p\,^2D_2\,(^1D)$
5	3230,16	30949,31	$3s\,^2D_3\,(^1D) - 3p\,^2D_3\,(^1D)$
3	3229,50	30955,64	$3p\,^2F_4\,(^1D) - 3d\,^2G_5\,(^1D)$
4	3224,82	31000,56	$3p\,^2F_3\,(^1D) - 3d\,^2G_4\,(^1D)$
8	3218,21	31064,23	$3p\,^4D_4\,(^3P) - 3d\,^4F_5\,(^3P)$
5	3214,38	31101,35	$3p\,^4D_2\,(^3P) - 3d\,^2F_3\,(^3P)$
3	3213,70	31107,82	$3p\,^4D_1\,(^3P) - 3d\,^4F_2\,(^3P)$
3	3209,38	31149,70	$3p\,^4D_1\,(^3P) - 3d\,^4P_2\,(^3P)$
2	3208,99	31153,48	$3p\,^4D_4\,(^3P) - 3d\,^2F_4\,(^3P)$
5	3198,62	21254,48	$3p\,^4D_3\,(^3P) - 3d\,^4F_4\,(^3P)$
4	3194,61	31293,70	$3p\,^4D_2\,(^3P) - 3d\,^4P_2\,(^3P)$
2	3190,86	31330,49	$3p\,^4D_2\,(^3P) - 3d\,^4F_3\,(^3P)$
3	3188,74	31351,31	$3p\,^4D_3\,(^3P) - 3d\,^2F_4\,(^3P)$
2	3187,60	31362,52	$3s\,^4P_2\,(^3P) - 3p\,^2D_3\,(^3P)$
3	3176,16	31475,48	$3p\,^4D_2\,(^3P) - 3d\,^4P_3\,(^3P)$
3	3173,58	31501,07	$3p\,^4D_3\,(^3P) - 3d\,^4F_2\,(^3P)$
0	3169,30	31543,61	$3p\,^4D_3\,(^3P) - 3d\,^4P_2\,(^3P)$
4	3165,70	31579,48	$3p\,^4D_3\,(^3P) - 3d\,^4F_3\,(^3P)$
3	3164,46	31591,85	$3p\,^4D_4\,(^3P) - 3d\,^4F_4\,(^3P)$
1	3154,82	31688,38	$3p\,^4D_4\,(^3P) - 3d\,^2F_3\,(^3P)$
2	3151,16	31725,19	$3p\,^4D_3\,(^3P) - 3d\,^4P_3\,(^3P)$
2	3143,74	31800,07	$3p\,^2D_2\,(^3P) - 4s\,^2P_2\,(^3P)$

Int.	λ I. Å.	ν vac	Kombination
3	3141,35	31824,26	$3p\,^2P_2\,(^1D) - 3d\,^2F_3\,(^1D)$
1	3135,82	31880,38	$3s\,^4P_3\,(^3P) - 3p\,^2D_3\,(^3P)$
2	3132,22	31917,02	$3p\,^4D_4\,(^3P) - 3d\,^4F_3\,(^3P)$
4	3118,02	32062,37	$3p\,^4D_4\,(^3P) - 3d\,^4P_3\,(^3P)$
3	3097,15	32278,40	$3p\,^2F_4\,(^1D) - 3d\,^2D_3\,(^1D)$
4	3094,08	32310,43	$3p\,^2D_3\,(^3P) - 4s\,^2P_2\,(^3P)$
2	3092,91	32322,66	$3p\,^2F_3\,(^1D) - 3d\,^2D_3\,(^1D)$
3	3088,23	32371,64	$3p\,^2D_2\,(^3P) - 4s\,^2P_1\,(^3P)$
1 *d*	3072,68	32535,46	$3p\,^4D_1\,(^3P) - 4s\,^4P_2\,(^3P)$ $3p\,^2P_1\,(^1D) - 3d\,^2S_1\,(^1D)$
2	3071,08	32552,41	$3p\,^4D_3\,(^3P) - 4s\,^4P_3\,(^3P)$
3	3059,16	32679,24	$3p\,^4D_2\,(^3P) - 4s\,^4P_2\,(^3P)$
5	3054,69	32727,06	$3p\,^4P_1\,(^3P) - 3d\,^4D_2\,(^3P)$
1	3050,57	32771,26	$3p\,^2P_2\,(^1D) - 3d\,^2S_1\,(^1D)$
6	3047,57	32803,52	$3p\,^4P_2\,(^3P) - 3d\,^4D_3\,(^3P)$
4	3045,58	32824,95	$3p\,^4P_1\,(^3P) - 3d\,^4D_1\,(^3P)$
2	3044,16	32840,26	$3p\,^4D_1\,(^3P) - 4s\,^4P_1\,(^3P)$
3	3039,65	32888,98	$3p\,^4D_4\,(^3P) - 4s\,^4P_3\,(^3P)$
4	3037,73	32909,77	$3p\,^4P_2\,(^3P) - 3d\,^4D_2\,(^3P)$
3	3035,98	32928,74	$3p\,^4D_3\,(^3P) - 4s\,^4P_2\,(^3P)$
5	3034,48	32945,01	$3p\,^4P_3\,(^3P) - 3d\,^4D_4\,(^3P)$
2	3030,85	32984,47	$3p\,^4D_2\,(^3P) - 4s\,^4P_1\,(^3P)$
4	3028,84	33006,36	$3s\,^4P_1\,(^3P) - 3p\,^4S_2\,(^3P)$
4	3027,04	33025,99	$3p\,^4P_3\,(^3P) - 3d\,^4D_3\,(^3P)$
3	3017,34	33132,15	$3p\,^4P_3\,(^3P) - 3d\,^4D_2\,(^3P)$
6	3001,65	33305,33	$3s\,^4P_2\,(^3P) - 3p\,^4S_2\,(^3P)$
1	2973,07	33625,47	$3p\,^2F_3\,(^1D) - 3d\,^2F_4\,(^1D)$
3	2967,20	33691,99	$3p\,^2F_4\,(^1D) - 3d\,^2F_3\,(^1D)$
2	2963,29	33736,45	$3p\,^2F_3\,(^1D) - 3d\,^2F_3\,(^1D)$
7	2955,73	33822,73	$3s\,^4P_3\,(^3P) - 3p\,^4S_2\,(^3P)$
0	2953,10	33852,85	$3p\,^4P_2\,(^3P) - 3d\,^2D_3\,(^3P)$
2	2951,10	33875,80	$3p\,^4P_1\,(^3P) - 3d\,^2D_2\,(^3P)$
1	2935,30	34058,13	$3p\,^4P_2\,(^3P) - 3d\,^2D_2\,(^3P)$
2	2933,70	34076,71	$3p\,^4P_3\,(^3P) - 3d\,^2D_3\,(^3P)$
3	2925,63	34170,70	$3p\,^4P_1\,(^3P) - 3d\,^4P_1\,(^3P)$
1	2916,16	34281,66	$3p\,^4P_3\,(^3P) - 3d\,^2D_2\,(^3P)$
5 *d*	2910,10	34353,04	$3p\,^4P_2\,(^3P) - 3d\,^4P_1\,(^3P)$
3	2906,85	34391,46	$3p\,^4P_1\,(^3P) - 3d\,^4P_2\,(^3P)$
2	2897,03	34508,01	$3p\,^4P_3\,(^3P) - 3d\,^4F_4\,(^3P)$
½	2891,36	34575,36	$3p\,^4P_3\,(^3P) - 3d\,^4P_1\,(^3P)$ $3p\,^4P_2\,(^3P) - 3d\,^4P_2\,(^3P)$
1	2888,43	34610,76	$3p\,^4P_2\,(^3P) - 3d\,^4F_3\,(^3P)$
½	2878,13	34734,61	$3p\,^4P_1\,(^3P) - 3d\,^2P_1\,(^3P)$
4 *dr*	2876,43	34755,14	$3p\,^4P_3\,(^3P) - 3d\,^4F_2\,(^3P)$
3	2873,00	34796,63	$3p\,^4P_3\,(^3P) - 3d\,^4P_2\,(^3P)$
2	2869,95	34833,61	$3p\,^4P_3\,(^3P) - 3d\,^4F_3\,(^3P)$
2	2858,01	34979,13	$3p\,^4P_3\,(^3P) - 3d\,^4P_3\,(^3P)$
4	2809,50	35583,06	$3p\,^4P_2\,(^3P) - 4s\,^4P_3\,(^3P)$
3	2794,26	35777,11	$3p\,^4P_1\,(^3P) - 4s\,^4P_2\,(^3P)$
5	2792,05	35805,43	$3p\,^4P_3\,(^3P) - 4s\,^4P_3\,(^3P)$
2	2780,06	35959,86	$3p\,^4P_2\,(^3P) - 4s\,^4P_2\,(^3P)$
1	2770,06	36082,63	$3p\,^4P_2\,(^3P) - 4s\,^4P_1\,(^3P)$
3	2762,97	36182,27	$3p\,^4P_3\,(^3P) - 4s\,^4P_2\,(^3P)$
3	2756,68	36265,35	$3p\,^4P_2\,(^3P) - 4s\,^4P_1\,(^3P)$

Ne II-*Linien im Ultraviolett.*

Int.	$\lambda_{beob.}$ I. Å.	ν	Termkombination	$\lambda_{ber.}$
8	1938,92	51575,1	$3s\,^2P_1\,(^3P) - 3p\,^2P_2\,(^1D)$	1938,92*
8	1930,11	51810,5	$3s\,^2P_1\,(^3P) - 3p\,^2P_1\,(^1D)$	1930,11
10	1916,16	52187,7	$3s\,^2P_2\,(^3P) - 3p\,^2P_2\,(^1D)$	1916,17
8	1907,56	52423,0	$3s\,^2P_2\,(^3P) - 3p\,^2P_1\,(^1D)$	1907,56
3	1688,34	59229,8	$sp^6\,^2S_1 - 3p\,^2P_2\,(^1D)$	1688,61
1	1681,71	59463,7	$sp^6\,^2S_1 - 3p\,^2P_1\,(^1D)$	1681,94
7	462,38	216272	$2p\,^2P_1 - sp^6\,^2S_1$	462,38**
12	460,72	217051	$2p\,^2P_2 - sp^6\,^2S_1$	460,72
4	456,35	219130	$2p\,^2P_2 - 3s\,^4P_3\,(^3P)$	456,35
4	455,27	219650	$2p\,^2P_2 - 3s\,^4P_2\,(^3P)$	455,28
3	454,68	219935	$2p\,^2P_2 - 3s\,^4P_1\,(^3P)$	454,66
3	447,83	223299	$2p\,^2P_1 - 3s\,^2P_2\,(^3P)$	447,82
4	446,60	223914	$2p\,^2P_1 - 3s\,^2P_1\,(^3P)$	446,60
7	446,26	224085	$2p\,^2P_2 - 3s\,^2P_2\,(^3P)$	446,26
2	445,05	224694	$2p\,^2P_2 - 3s\,^2P_1\,(^3P)$	445,04
3	407,17	245598	$2p\,^2P_1 - 3s\,^2D_2\,(^1D)$	407,15
5	405,88	246378	$2p\,^2P_2 - 3s\,^2D_{32}\,(^1D)$	405,86 405,85
2	362,55	275824	$2p\,^2P_1 - 3s\,^2S_1\,(^1S)$	362,54
3	361,54	276595	$2p\,^2P_2 - 3s\,^2S_1\,(^1S)$	361,51
2 *d*	356,79	280277	$2p\,^2P_2 - 3d\,^2D_3\,(^3P)$	356,80
1 *d*	353,01	283278	$2p\,^2P_2 - 4s\,^2P_2\,(^3P)$	352,96

Nicht klassifizierte Ne II-*Linien.*

Int.	λ I. Å.	ν_{vac}	Int.	λ I. Å.	ν_{vac}
1	4452,55	22 452,76	3	4233,86	23 612,48
1	4346,12	23 002,59	1	3999,41	24 996,64
1	4325,15	23 114,11	3	3942,19	25 359,46
2	4322,26	23 129,56	1	3840,48	26 031,05
1	4257,25	23 482,04	1	3823,19	26 148,77

Und einige schwache Linien mit Intensität Null. Es ist nicht ausgeschlossen, daß einige von diesen Linien Ne III angehören.

In Tabelle 2 sind alle aufgefundenen Terme aufgeführt. Die Termnormierung ist dieselbe wie in der früheren Arbeit. Für das Ionisierungspotential bekommt man 40,93 Volt, einen auf die $3s\,4s$-Serie gegründeten Wert.

5. Tabelle 3 enthält die klassifizierten Ne II-Linien.

---

* Diese Liniengruppe ist schon von S. Frisch (ZS. f. Phys. **64**, 499, 1930) als eine $3s\,^2P$- und $5p^6\,^2S$-Kombination erkannt worden.

** Die Linien im äußersten Ultraviolett sind schon von H. N. Russell, K. T. Compton u. J. C. Boyce (Proc. Nat. Acad. Sc. **14**, Nr. 1, S. 280) interpretiert worden.

Der Zeemaneffekt.

6. Experimentelles. Für die experimentelle Methode der Zeemaneffektforschung verweisen wir auf unsere Abhandlungen in dieser Zeitschrift über den Zeemaneffekt des Argonfunkenspektrums*. Es wurde gearbeitet in zweiter und dritter Ordnung eines großen Rowlandschen 6 inch-Konkavgitters (14,438 Striche/inch) in stigmatischer Aufstellung. Das Magnetfeld betrug 41000 Gauß.

Es ist zu bemerken, daß bei der von uns benutzten Entladung im Magnetfeld die Linien im sichtbaren Teile des Spektrums, die hauptsächlich Kombinationen $3\,d\,(^3P) - 4\,f\,(^3P)$ sind, nicht auftreten.

7. Die Zeemaneffekte von 40 Linien des Neonfunkenspektrums sind in der Tabelle 4 aufgeführt. Die erste Spalte zeigt die Wellenlänge, die zweite die Termkombination. In der Spalte der Zeemaneffekte bezeichnet „*L*" den mit Hilfe der bekannten Landéschen *g*-Formel berechneten Zeemaneffekt, „beob." den beobachteten Zeemaneffekt. Wenn der beobachtete Typus nicht mit dem Landéschen stimmt, hat mindestens einer der kombinierenden Terme einen „anomalen" *g*-Wert, den man aus dem beobachteten Zeemaneffekt berechnen kann. „Ber." bezeichnet den mit dem „anomalen" *g*-Wert berechneten Zeemaneffekt. Die *g*-Werte sind in diesen Fällen unter den Bemerkungen angegeben worden.

Die aufgefundenen *g*-Werte sind in der Tabelle 2 hinter den Termen aufgeführt. Es zeigt sich, daß alle Terme, welche durch die Kopplung des 3 *s*-Elektrons entstanden sind, normale *g*-Werte haben. Von den Termen, die durch die Kopplung des 3 *p*-Elektrons entstehen, haben nur die beiden Terme $^2P_1$ und $^2S_1$ von $3\,p\,(^3P)$ einen anomalen *g*-Wert. Die Abweichungen von den Landéschen *g*-Werten sind für diese beiden Terme ebenso groß, gehen aber in entgegengesetzter Richtung. Das ist in Übereinstimmung mit dem bekannten Paulischen *g*-Summensatz, nach welchem die Summe der *g*-Werte der durch die Kopplung eines Elektrons entstehenden Terme mit gleicher innerer Quantenzahl *J* gleich der Summe der Landéschen *g*-Werte für diese Terme ist.

8. Einige *asymmetrische Zeemaneffekte* sind im Ne II beobachtet. Die Asymmetrien in den Zeemaneffekten der beiden Linienpaare 3574,64 — 3568,53 und 3232,38 — 3230,16 (vgl. die Photogramme 5, 6, 13, 14 der Fig. 3) werden durch den kleinen Abstand $\Delta\nu = 3{,}5$ der feldlosen $^2D_3$

* C. J. Bakker, T. L. de Bruin u. P. Zeeman, ZS. f. Phys. **51**, 114. 1928; **52**, 299. 1928; **62**, 32, 1930.

Tabelle 4.

λ I. Å.	Kombination		Zeemaneffekt	Bemerkungen
3829,77	$3p\ ^2P_2\ (^3P) - 3d\ ^2D_3\ (^3P)$	*L* beob.	**(0,07)** (0,20) **1,00** 1,13 1,27 1,40 **(0,00)** **1,00**	„Pseudotriplett". Mittelkomponente verbreitert, in den beiden anderen breiten Komponenten Intensitätsabfall deutlich nach außen. Vielleicht $g\ 3d\ ^2D_3(^3P) = 1{,}16$.
3818,44	$3p\ ^2P_1\ (^3P) - 3d\ ^2D_2\ (^3P)$	*L* beob.	**(0,07)** 0,73 **0,87** **(0,00)** **0,82**[5]	Unscharfes Triplett. Auf einer Aufnahme wurde dieser Zeemaneffekt asymmetrisch gemessen.
3777,16	$3s\ ^4P_1\ (^3P) - 3p\ ^4P_2\ (^3P)$	*L* beob.	**(0,47)** **1,26** 2,20 **(0,46**[5]**)** **1,25** 2,19[5]	Scharfes Sextett. Vgl. Photogramm 1.
3766,29	$3s\ ^4P_2\ (^3P) - 3p\ ^4P_3\ (^3P)$	*L* beob.	**(0,07)** (0,20) **1,40** 1,53 1,67 1,80 **(0,00)** **1,45**	Unscharfes „Pseudotriplett".
3751,26	$3s\ ^4P_1\ (^3P) - 3p\ ^4P_1\ (^3P)$	*L* beob.	(0,00) 2,67 (0,00) 2,66[5]	Scharfes Triplett.
3734,94	$3s\ ^4P_2\ (^3P) - 3p\ ^4P_2\ (^3P)$	*L* beob.	(0,00) 1,73 (0,00) 1,72[5]	Scharfes Triplett.
3727,08	$3s\ ^2P_1\ (^3P) - 3p\ ^2D_2\ (^3P)$	*L* beob.	**(0,07)** 0,73 **0,87** **(0,00)** **0,82**[5]	Etwas unscharfes Triplett.
3713,09	$3s\ ^2P_2\ (^3P) - 3p\ ^2D_3\ (^3P)$	*L* beob.	**(0,07)** (0,20) **1,00** 1,13 1,27 1,40 **(0,00)** **1,07**	Starkes „Pseudotriplett". Vgl. Photogramm 2.
3709,04	$3s\ ^4P_2\ (^3P) - 3p\ ^4P_1\ (^3P)$	*L* beob.	**(0,47)** **1,26** 2,20 **(0,47)** **1,26** 2,20	Scharfes Sextett. Vgl. Photogramm 3.
3694,22	$3s\ ^4P_3\ (^3P) - 3p\ ^4P_3\ (^3P)$	*L* beob.	(0,00) 1,60 (0,00) 1,60	Scharfes Triplett. Vgl. Photogramm 4.

λ I. Å.	Kombination		Zeemaneffekt	Bemerkungen
3664,09	$3s\ ^4P_3\,(^3P) - 3p\ ^4P_2\,(^3P)$	L	**(0,07)** (0,20) **1,40** 1,53 1,67 1,80	„Pseudotriplett".
		beob.	**(0,00)** **1,48**	
3644,86	$3p\ ^2P_1\,(^3P) - 3d\ ^2P_2\,(^3P)$	L	**(0,33)** 1,00 **1,67**	Schwach, und zum Teil vermischt mit 3643,89. Berechnet mit $g\ 3p\ ^2P_1\,(^3P) = 0{,}71$ und $g\ 3d\ ^2P_2\,(^3P) = 1{,}25$.
		beob.	**(0,27)** **1,52**	
		ber.	**(0,27)** 0,98 **1,52**	
3643,89	$3s\ ^2P_2\,(^3P) - 3p\ ^2D_2\,(^3P)$	L	(0,27) 0,53 **(0,80)** **1,07** 1,60	Schwach, und zum Teil vermischt mit 3644,86.
		beob.	**0,83**[5]	
3628,06	$3p\ ^2P_2\,(^3P) - 3d\ ^2P_2\,(^3P)$	L	(0,00) 1,33	Schwaches Triplett. Berechnet mit $g\ 3p\ ^2P_2\,(^3P) = 1{,}33$ und $g\ 3d\ ^2P_2\,(^3P) = 1{,}25$.
		beob.	**(0,00)** **1,29**	
		ber.	(0,04) (**0,12**[5]) 1,21 **1,29** 1,37[5]	
3574,64	$3s\ ^2D_2\,(^1D) - 3p\ ^2F_3\,(^1D)$	L	**(0,03)** (0,09) 0,77 0,83 0,89 **0,94**	Starkes, unscharfes Triplett. Vgl. Photogramm 5.
		beob.	**(0,00)** **0,87**	
3568,53	$3s\ ^2D_3\,(^1D) - 3p\ ^2F_4\,(^1D)$	L	**(0,03)** (0,09) (0,14) **1,00** 1,06 1,11 1,17 1,23 1,28	Der Abstand 1,11 liegt an der Seite langer Wellenlängen. Die Asymmetrie wird verursacht durch den kleinen Abstand der beiden feldlosen $3s\ ^2D\,(^1D)$-Niveaus. Vgl. Photogramm 6.
		beob.	1,03 (0,00) 1,11	
3557,84	$3s\ ^2P_1\,(^3P) - 3p\ ^2S_1\,(^3P)$	L	(0,67) 1,33	Scharfes Quartett. Berechnet mit $g\ 3s\ ^2P_1\,(^3P) = 0{,}67$ und $g\ 3p\ ^2S_1\,(^3P) = 1{,}96$. Vgl. Photogramm 7.
		beob.	(0,64) 1,32	
		ber.	(0,64[5]) 1,31[5]	
3503,61	$3p\ ^2S_1\,(^3P) - 3d\ ^2P_1\,(^3P)$	L	(0,67) 1,33	Scharfes Quartett. Berechnet mit $g\ 3p\ ^2S_1\,(^3P) = 1{,}96$ und $g\ 3d\ ^2P_1\,(^3P) = 0{,}70$.
		beob.	(0,62[5]) 1,32[5]	
		ber.	(0,63) 1,33	
3481,96	$3s\ ^2P_2\,(^3P) - 3p\ ^2S_1\,(^3P)$	L	**(0,33)** **1,00** 1,67	Scharfes Sextett. Vgl. Photogramm 8.
		beob.	**(0,29)** **1,02** 1,62[5]	
		ber.	**(0,29)** **1,02** 1,64	

λ I. Å.	Kombination		Zeemaneffekt	Bemerkungen
3480,75	$3s\ ^2S_1\ (^1S) - 3p\ ^2P_2\ (^1S)$	*L* beob. ber.	1,67 **1,00** (**0,33**) — (**0,33**) — **1,00** — 1,67 1,49 **1,00** (**0,32**) — (**0,36**) — **1,00** — 1,78 1,62 **1,00** (**0,29**[5]) — (**0,38**) — **1,00** — 1,70[5]	Diese beiden Typen zeigen deutlich Verzerrung. Vgl. Photogramm 9, 10 und die Fig. 2 im Text.
3479,53	$3s\ ^2S_1\ (^1S) - 3p\ ^2P_1\ (^1S)$	*L* beob.	(0,67) 1,33 (0,66) 1,32	
3428,76	$3p\ ^2P_2\ (^3P) - 4s\ ^2P_2\ (^3P)$	*L* beob.	(0,00) 1,33 (0,00) 1,30[5]	Sehr schwaches Triplett, nur ungenau meßbar.
3404,77	$3p\ ^2D_2\ (^1D) - 3d\ ^2D_3\ (^1D)$	*L* beob.	(**0,20**) (0,60) 0,60 1,00 1,40 **1,80** (0,00) 1,09	Sehr schwaches Triplett, deshalb nur ungenau meßbar. Der Term $3d\ ^2D_3\ (^1D)$ hat wahrscheinlich einen anomalen *g*-Wert, der aber aus diesem Typus nicht bestimmt werden kann.
3392,78	$3s\ ^2P_1\ (^3P) - 3p\ ^2P_2\ (^3P)$	*L* beob.	(**0,33**) 1,00 **1,67** (**0,33**[5]) 0,99[5] **1,66**	Scharfes Sextett. Vgl. Photogramm 11.
3388,46	$3p\ ^2D_2\ (^3P) - 3d\ ^4F_3\ (^3P)$	*L* beob.	(**0,11**) (0,34) 0,69 0,91 1,14 **1,37** (**0,00**) **1,25**	Sehr schwaches Triplett.
3378,28	*$3s\ ^2P_1\ (^3P) - 3p\ ^2P_1\ (^3P)$*	*L* *beob.* ber.	(0,00) 0,67 *(0,00) 0,68*[5] (0,00) 0,69	Scharfes Triplett. Berechnet mit *g* $3s\ ^2P_1\ (^3P) = 0{,}67$ *und* *g* $3p\ ^2P_1\ (^3P) = 0{,}71$.
3367,20	$3p\ ^2D_3\ (^3P) - 3d\ ^4F_4\ (^3P)$	*L* beob.	(**0,02**) (0,06) (0,10) 1,14 1,18 1,22 1,26 **1,29** (**0,00**) **1,26**	Sehr schwach.
3360,63	$3s\ ^4P_1\ (^3P) - 3p\ ^4D_2\ (^3P)$	*L* beob.	**0,47** (**0,73**) 1,93 **0,60**	Unscharfes Dublett.
3355,05	$3s\ ^4P_2\ (^3P) - 3p\ ^4D_2\ (^3P)$	*L* beob.	(**0,18**) (0,54) **0,83** 1,19 1,55 1,91[5] (**0,19**) **0,85**	Sehr schwaches Triplett.

λ I. Å.	Kombination		Zeemaneffekt	Bemerkungen
3345,49	$3s\ ^2D_3\ (^1D) - 3p\ ^2P_2\ (^1D)$	*L* beob.	**(0,07)** (0,20) **1,00** 1,13 1,27 1,40 **(0,00)** **1,06**	„Pseudotriplett". Zum Teil vermischt mit 3345,88 $3s\ ^2D_2(^1D) - 3p\ ^2P_2\ (^1D)$.
3344,43	$3s\ ^4P_1\ (^3P) - 3p\ ^4D_1\ (^3P)$	*L* beob.	(1,33) 1,33 (1,33) 1,33	Scharfes Dublett. Vgl. Photogramm 12.
3334,87	$3s\ ^4P_3\ (^3P) - 3p\ ^4D_4\ (^3P)$	*L* beob.	**(0,09)** (0,26) (0,43) **1,00** 1,17 1,34 1,51 1,69 1,86 **(0,00)** **1,12**	„Pseudotriplett". Vgl. Photogramm 15.
3327,16	$3s\ ^4P_2\ (^3P) - 3p\ ^4D_2\ (^3P)$	*L* beob.	(0,27) **(0,80)** 0,93 **1,47** 2,00 **(0,78)** **1,48**	Die beiden σ-Komponenten sind sehr unscharf.
3323,75	$3s\ ^2P_2\ (^3P) - 3p\ ^2P_2\ (^3P)$	*L* beob.	(0,00) 1,33 (0,00) 1,33	Scharfes Triplett.
3319,75	$3s\ ^2D_2\ (^1D) - 3p\ ^2P_1\ (^1D)$	*L* beob.	**(0,07)** 0,73 **0,87** **(0,00)** **0,86**	Starkes Triplett.
3309,78	$3s\ ^2P_2\ (^3P) - 3p\ ^2P_1\ (^3P)$	*L* beob. ber.	**(0,33)** 1,00 **1,67** **(0,30[5])** 1,02 **1,64** **(0,31)** 1,02 **1,64[5]**	Scharfes Sextett. Berechnet mit $g\ 3s\ ^2P_2\ (^3P) = 1{,}33$ und $g\ 3p\ ^2P_1\ (^3P) = 0{,}71$.
3297,74	$3s\ ^4P_3\ (^3P) - 3p\ ^4D_3\ (^3P)$	*L* beob.	(0,11) (0,34) **(0,57)** 1,03 1,26 **1,48** 1,72 1,94 **(0,51)** **1,50**	Sehr unscharfes Quartett.
3232,38	$3s\ ^2D_2\ (^1D) - 3p\ ^2D_2\ (^1D)$	*L* beob.	(0,00) 0,80 0,79 (0,00) 0,87 ⟶ λ	Die magnetischen Aufspaltungen dieser beiden Linien zeigen Asymmetrien, verursacht durch den kleinen Abstand der beiden feldlosen $3s\ ^2D\ (^1D)$-Niveaus. Vgl. Photogramm 13, 14.
3230,16	$3s\ ^2D_3\ (^1D) - 3p\ ^2D_3\ (^1D)$	*L* beob.	(0,00) 1,20 1,25 (0,00) 1,10 ⟶ λ	

und $^2D_2$ von der Konfiguration $3\,s\,(^1D)$ erklärt, wie eine Berechnung mit Hilfe der Sommerfeldschen Formeln leicht zeigt*.

Dieselben Formeln geben wenigstens qualitativ eine gute Erklärung der beobachteten Asymmetrien in den Zeemaneffekten des Linienpaares 3480,75 — 3479,53. Das Photogramm 9, 10 zeigt, daß besonders die Intensitäten der Zeemankomponenten ziemlich stark asymmetrisch sind. Die Erklärung findet sich in dem kleinen Abstand der beiden feldlosen $^2P_2$ und $^2P_1$ von der Konfiguration $3\,p\,(^1S)$. Im Felde von 41000 Gauß beeinflussen die magnetischen Niveaus dieser beiden Dubletterme einander (sogenannter partieller Paschen-Back-Effekt).

$3s(^1S)$ \ $3p(^1S)$	$^2P_2$ 26 292,0	10,1	$^2P_1$ 26 281,9
	2.		1.
$^2S_1$ 55 013,2	3480,75 28 721,25		3479,53 28 731,32

Die Fig. 2 gibt die berechneten Lagen und Intensitäten der Zeemankomponenten. Ein Vergleich mit dem Photogramm zeigt, wie besonders

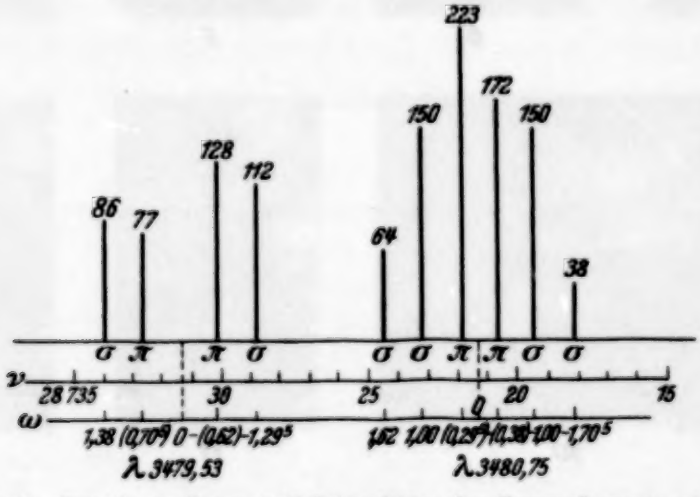


Fig. 2. Berechnete Lagen und Intensitäten der Zeemankomponenten.

die berechneten und beobachteten Intensitätsverhältnisse recht gut übereinstimmen.

Die Photogramme sind mit einem von der Firma Zeiss gelieferten Photometer hergestellt worden, das mit photoelektrischer Zelle und Elektro-

* A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. 8, 257, 1922.

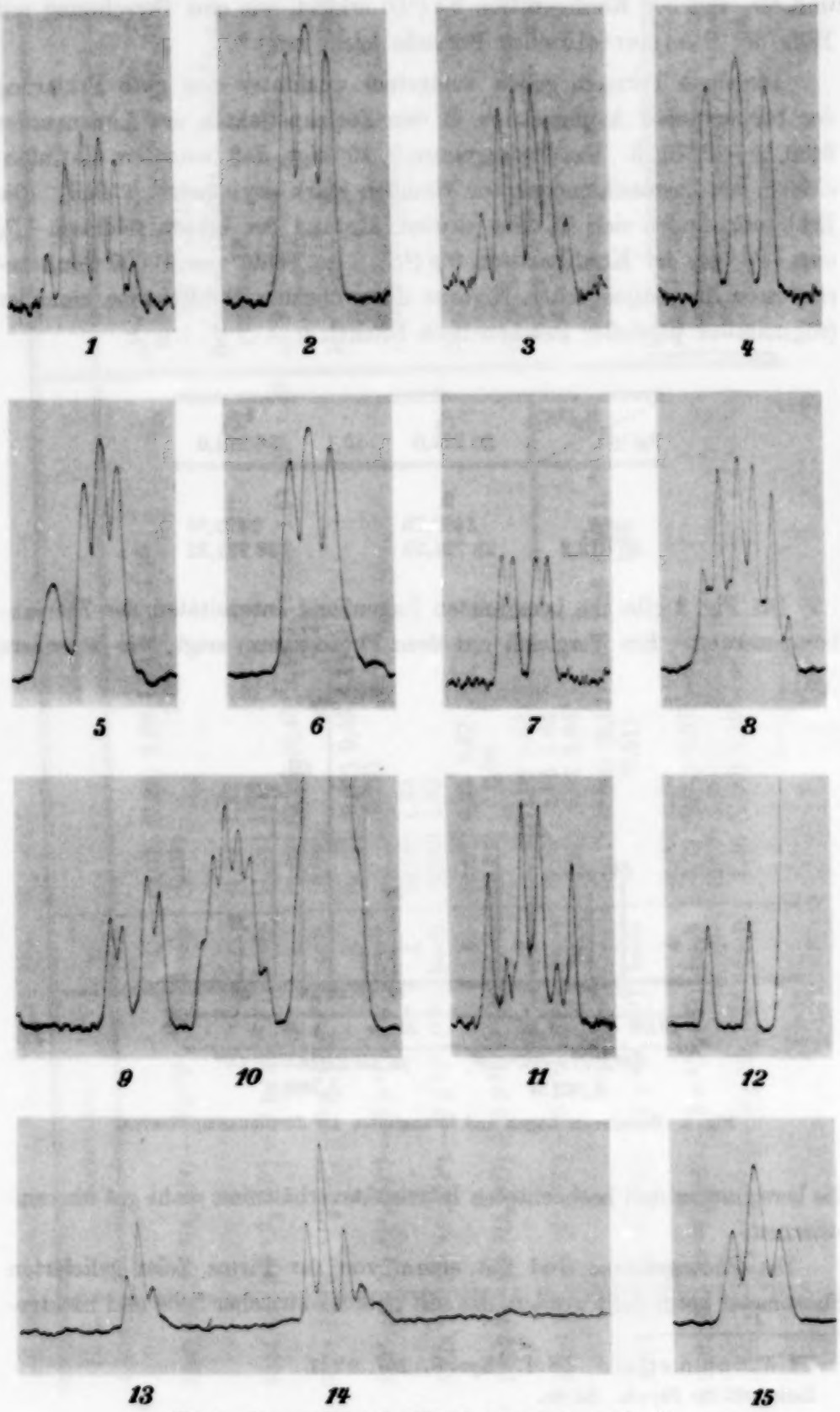


Fig. 3. Zeemaneffekte des Neonfunkenspektrums, Ne II.

meter versehen war. Die Vergrößerung gegen die ursprünglichen Aufnahmen ist ungefähr 20.

1. 3777,16 $3s^4P_1(^3P)-3p^4P_2(^3P)$
2. 3713,09 $3s^2P_2(^3P)-3p^2D_3(^3P)$
3. 3709,64 $3s^4P_2(^3P)-3p^4P_1(^3P)$
4. 3694,22 $3s^4P_3(^3P)-3p^4P_3(^3P)$
5. 3574,64 $3s^2D_2(^1D)-3p^2F_3(D^1)$ *
6. 3568,53 $3s^2D_3(^1D)-3p^2F_4(D^1)$
7. 3557,84 $3s^2P_1(^3P)-3p^2S_1(^3P)$
8. 3481,96 $3s^2P_2(^3P)-3p^2S_1(^3P)$
9. 3479,53 $3s^2S_1(^1S)-3p^2P_1(^1S)$
10. 3480,75 $3s^2S_1(^1S)-3p^2P_2(^1S)$
11. 3392,78 $3s^2P_1(^3P)-3p^2P_2(^3P)$
12. 3344,43 $3s^4P_1(^3P)-3p^4D_1(^3P)$
13. 3232,38 $3s^2D_2(^1D)-3p^2D_2(^1D)$
14. 3230,16 $3s^2D_3(^1D)-3p^2D_3(^1D)$ **
15. 3334,87 $3s^4P_3(^3P)-3p^4D_4(^3P)$

Zum Schluß möchten wir Herrn Prof. Dr. P. Zeeman für seinen wertvollen Rat herzlichst danken.

Amsterdam, Physikal. Inst. „Physica" d. Universität, Februar 1931.

* Die diffuse Komponente an der Seite kurzer Wellenlängen des Tripletts ist möglicherweise 3574,23 $3s^2D_3(^1D)-3p^2F_3(^1D)$.

** Die Komponenten an der Seite kurzer Wellenlängen des Tripletts der Linie 3230,16 sind von 3229,50 $3p^2F_4(^1D)-3d^2G_5(^1D)$.

Der Zeemaneffekt des Kryptonfunkenspektrums (Kr II).

Von **C. J. Bakker** und **T. L. de Bruin** in Amsterdam.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. März 1931.)

Die Zeemaneffekte von 90 Linien sind mitgeteilt worden. Mit Hilfe der Zeemaneffekte sind verschiedene neue Terme gefunden worden. Der g-Summensatz ist in einigen Fällen geprüft.

1. Die vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung der von Prof. Zeeman zusammen mit einem von uns (Bakker) veröffentlichte Arbeit* über den Zeemaneffekt des Kryptonfunkenspektrums Kr II. Die Teilanalyse des Kr II-Spektrums von Kichlu** ist korrigiert worden und mit Hilfe von neuen Wellenlängenmessungen*** und den Zeemaneffekten war es möglich, verschiedene neue Terme zu identifizieren.

2. Tabellen. Tabelle 1 enthält das theoretische Termschema. Tabelle 2 enthält die tiefen Terme des Kr II-Spektrums mit g-Werten. In der Tabelle 3 sind die Zeemaneffekte von 90 Linien aufgeführt.

Tabelle 1. Krypton II.

Elektronenkonfiguration												Symbol	Basisterm ^3P		Basisterm ^1D	Basisterm ^1S
													Terme		Terme	Terme
1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	5p	5d		Quartett	Dublett	Dublett	Dublett
2	2	6	2	6	10	2	5					$s^2 p^5$		P		
2	2	6	2	6	10	1	6					$s p^6$		S		
2	2	6	2	6	10	2	4	1				$s^2 p^4 \cdot 4d$	FDP	FDP	$GFDPS$	D
2	2	6	2	6	10	2	4		1			$s^2 p^4 \cdot 5s$	P	P	D	S
2	2	6	2	6	10	2	4			1		$s^2 p^4 \cdot 5p$	DPS	DPS	FDP	P
2	2	6	2	6	10	2	4				1	$s^2 p^4 \cdot 5d$	FDP	FDP	$GFDPS$	D

* C. J. Bakker u. P. Zeeman, Proc. Amsterdam **32**, 565, 1931.

** P. K. Kichlu, Proc. Roy. Soc. London (A) **120**, 643, 1928.

*** Alle Wellenlängenmessungen sind von Meggers und Humphreys im Bureau of Standards Washington ausgeführt. Eine vollständige Analysis des Kr II-Spektrums wird von de Bruin, Meggers und Humphreys im Journal of Research, Bureau of Standards, publiziert werden.

Tabelle 2. Termtabelle Kr II.

Nr.	Term	Termwerte	Termdifferenz	Theorie	g-Werte Landé	g-Werte beob.
1	$^2P_2$	198 182	5371	4 p		
2	$^2P_1$	192 811				
3	$^4P_3$	85 352,00	2263,75	5 s (^3P)	1,60	1,60
4	$^4P_2$	83 088,25	2511,03		1,73	1,54
5	$^4P_1$	80 577,22			2,67	2,64
6	$^2P_2$	79 705,90	2527,75		1,33	1,52
7	$^2P_1$	77 178,15			0,67	0,70
8	$^4P_3$	64 256,26	362,80	5 p (^3P)	1,60	1,58
9	$^4P_2$	63 893,46	1494,66		1,73	1,67
10	$^4P_1$	62 398,80			2,67	1,98
11	$^4D_4$	62 398,80	287,80		1,43	1,43
12	$^4D_3$	62 111,00	1310,43		1,37	1,23
13	$^4D_2$	59 800,57	1781,90		1,20	1,26
14	$^4D_1$	58 018,67			0,00	0,00
15	$^4S_2$	56 459,23			2,00	1,54
16	$^2F_4$	48 477,33	— 531,19	5 p (^1D)	1,14	1,14
17	$^2F_3$	49 008,52			0,86	0,86
18	$^2P_2$	47 977,86	2036,76		1,33	1,33
19	$^2P_1$	45 941,10			0,67	0,70
20	$^4D_4$	77 970,36		4 d (^3P)		
21	$^4D_3$	77 753,30				
22	$^4D_2$	77 179,71				
23	$^4D_1$	76 400,66			0,00	0,00
24	$^4F_5$					
25	$^4F_4$					
26	$^4F_3$					
27	$^4F_2$					
28	$^4P_3$					
29	$^4P_2$					
30	$^4P_1$					
31	$^4D_4$	36 897,13	166,69	5 d (^3P)	1,43	1,40
32	$^4D_3$	36 730,44	350,17		1,37	1,37
33	$^4D_2$	36 380,27				
34	$^4D_1$					
35	$^4F_5$	35 973,63	323,12		1,33	1,33
36	$^4F_4$	35 650,51	2545,79		1,24	1,17
37	$^4F_3$	33 104,72	1969,69		1,03	1,12
38	$^4F_2$	31 135,03			0,40	0,52
39	$^4P_3$					
40	$^4P_2$	37 168,45	— 217,02		1,73	2,47
41	$^4P_1$	37 385,47			2,67	2,07
42	$^2F_4$	32 784,70	2121,10		1,14	1,24
43	$^2F_3$	30 663,60				
44	$^2P_2$	33 040,69	1811,49		1,33	1,40
45	$^2P_1$	31 229,20			0,67	0,51
46	$^2D_3$	28 477,28	— 1792,10		1,20	1,15
47	$^2D_2$	30 269,38			0,80	1,18

Nr.	Term	Termwerte	Termdifferenz	Theorie	g-Werte	
					Landé	beob.
48	$^4P_3$	41 103,25	806,01		1,60	1,60
49	$^4P_2$	40 297,24	3992,24		1,73	1,39
50	$^4P_1$	36 305,00		$6s\ (^3P)$	2,67	2,34
51	$^3P_2$	36 123,42	507,22		1,33	1,33
52	$^3P_1$	35 616,20			0,67	0,92
53	$^3S_1$	89 179,70		sp^6		
54	$^3D_3$	70 318,74	— 263,97		1,20	1,20
55	$^3D_2$	70 582,71		$5s\ (^1D)$	0,80	0,80
56	$^3S_1$	48 002,50		$5s\ (^1S)$	2,00	—
57	$^3P_2$	58 044,84	— 1033,75		1,33	1,26
58	$^3P_1$	59 078,59			0,67	1,78
59	$^3D_3$	58 062,92	1876,68	$5p\ (^3P)$	1,20	1,34
60	$^3D_2$	56 186,24			0,80	1,33
61	$^3S_1$	55 818,41			2,00	1,50
62	$^3D_3$	45 865,67	— 124,37		1,20	1,20
63	$^3D_2$	45 990,04		$5p\ (^1D)$	0,80	0,80
64	$^3P_2$					
65	$^3P_1$			$5p\ (^1S)$		
66	$^3F_4$	70 336,91	914,61			
67	$^3F_3$	69 422,30				
68	$^3D_3$	65 643,12	428,29			
69	$^3D_2$	65 214,83		$4d\ (^3P)$		
70	$^3P_2$	63 558,73				
71	$^3P_1$					
72	$^3D_3$	26 211,94	81,20		1,20	1,20
73	$^3D_2$	26 130,74		$4d\ (^1S)$	0,80	0,80
74	$^3G_5$	21 589,20	— 701,43		1,11	1,11
75	$^3G_4$	22 290,63			0,89	0,89
76	$^3F_4$	20 273,33	— 199,01		1,14	1,14
77	$^3F_3$	20 472,34			0,86	0,89
78	$^3D_3$	21 715,00		$5d\ (^1D)$	1,20	1,20
79	$^3D_2$					
80	$^3P_2$	20 499,10			1,33	1,18
81	$^3P_1$					
82	$^3S_1$					
83	$^3D_3$			$5d\ (^1S)$		
84	$^3D_2$					
85	$^3D_3$			$6s\ (^1D)$	0,80	1,21
86	$^3D_2$	36 772,78?				
87	$^3S_1$			$6s\ (^1S)$		

Tabelle 3.

Int.	λ I. Å	ν_{vac}	Termkombination $x - y$		Zeemaneffekt	g_x Landé	g_x beob.	g_y Landé	g_y beob.	
40	4857,20	20582,26	$4d\ ^4D_1\ (^3P) - 5p\ ^2S_1\ (^3P)$	L	(1,00) 1,00	0,00	0,00	2,00	1,50	*
				beob.	(0,75) 0,75					
				ber.	(0,75) 0,75					
120	4846,60	20627,28	$5s\ ^2P_2\ (^3P) - 5p\ ^2P_1\ (^3P)$	L	(0,33) **1,00** **1,67**	1,33	1,52	0,67	1,78	**
				beob.	(0,12) **1,38** 1,65					
				ber.	(0,13) **1,39** 1,65					
150	4832,05	20689,38	$5s\ ^4P_2\ (^3P) - 5p\ ^4P_1\ (^3P)$	L	(0,47) **1,27** 2,20	1,73	1,54	2,67	1,98	***
				beob.	(0,21⁵) **1,31⁵** 1,76					
				ber.	(0,22) **1,32** 1,76					
80	4825,16	20718,93	$5s\ ^2P_1\ (^3P) - 5p\ ^4S_2\ (^3P)$	L	(0,67) 1,33 **2,67**	0,67	0,70	2,00	1,54	****
				beob.	(0,41⁵) 1,11 **1,95**					
				ber.	(0,42) 1,12 **1,96**					
50	4811,75	20776,67	$5s\ ^4P_1\ (^3P) - 5p\ ^4D_2\ (^3P)$	L	(0,73) **0,47** 1,93	2,67	2,64	1,20	1,26	†
				beob.	**0,64⁵**					
				ber.	(0,69) 0,57 1,95					
200	4765,73	20977,30	$5s\ ^4P_2\ (^3P) - 5p\ ^4D_3\ (^3P)$	L	(**0,18**) (0,54) **0,83** 1,19 1,55 1,91	1,73	1,54	1,37	1,23	††
				beob.	(**0,15⁵**) (0,46) **0,76** 1,07 1,38 1,69					
				ber.	(0,15⁵) (0,46) **0,76** 1,07⁵ 1,38⁵ 1,70					
150	4762,41	20991,92	$5s\ ^2P_1\ (^3P) - 5p\ ^2D_2\ (^3P)$	L	(0,07) 0,73 **0,87**	0,67	0,70	0,80	1,33	†††
				beob.	(0,31⁵) 1,01 **1,65**					
				ber.	(0,32) 1,02 **1,65**					
300	4738,98	21095,70	$5s\ ^4P_3\ (^3P) - 5p\ ^4P_3\ (^3P)$	L	(0,00) 1,60	1,60	1,60	1,60	1,58	††††
				beob.	(**0,00**) **1,58**					
				ber.	(0,01) (0,03) (**0,05**) 1,55 1,57 **1,59** 1,61 1,63					

* Schwaches Dublett. ** Scharfes Sextett. *** Scharfes Sextett. **** Schwaches Sextett. † Diffuses Dublett. †† Vollständig aufgelöst in zwölf Komponenten. Vgl. Photogramm 1. ††† Scharfes Sextett. Vgl. Photogramm 2. †††† Scharfes Triplett. Vgl. Photogramm 3.

Int.	λ I. Å	ν_{vac}	Termkombination $x - y$		Zeemaneffekt	g_x Landé	g_x beob.	g_y Landé	g_y beob.	
				L	(**0,09**) (0,26) (0,43) **1,00** 1,17 1,34 1,52 1,68 1,86					
100	4694,50	21295,58	$5p\,{}^4D_4\,({}^3P) - 6s\,{}^4P_3\,({}^3P)$	beob.	(**0,00**) **1,07**	1,43	1,43	1,60	1,60	*
				L	(0,17) (0,51) (**0,86**) 0,34 0,69 **1,03** 1,37 1,71					
60	4691,28	21310,20	$5s\,{}^2D_3\,({}^1D) - 5p\,{}^2F_3\,({}^1D)$	beob.	(**0,81**) —	1,20	1,20	0,86	0,86	**
				L	(0,67) 1,33					
100	4680,41	21359,69	$5s\,{}^2P_1\,({}^3P) - 5p\,{}^2S_1\,({}^3P)$	beob.	(0,41) 1,09	0,67	0,70	2,00	1,50	***
				ber.	(0,40) 1,10					
				L	(**0,07**) (0,20) **1,40** 1,54 1,67 1,80					
300	4658,86	21458,49	$5s\,{}^4P_3\,({}^3P) - 5p\,{}^4P_2\,({}^3P)$	beob.	(**0,00**) **1,51**	1,60	1,60	1,73	1,67	****
				ber.	(**0,03**) (0,09) **1,49** 1,55 1,61 1,67					
				L	(**0,03**) (0,09) 0,77 0,83 0,89 **0,94**					
150	4633,87	21574,21	$5s\,{}^2D_2\,({}^1D) - 5p\,{}^2F_3\,({}^1D)$	beob.	(**0,00**) **0,90**	0,80	0,80	0,86	0,06	†
				L	(**0,07**) (0,20) **1,00** 1,13 1,27 1,40					
300	4619,14	21643,01	$5s\,{}^2P_2\,({}^3P) - 5p\,{}^2D_3\,({}^3P)$	beob.	(**0,00**) **1,21**	1,33	1,52	1,20	1,34	††
				ber.	(**0,09**) (0,27) **1,07** 1,25 1,43 1,61					
				L	(0,00) 1,33					
300	4615,26	21661,20	$5s\,{}^2P_2\,({}^3P) - 5p\,{}^2P_2\,({}^3P)$	beob.	(**0,33**) 1,15 **1,37** 1,68	1,33	1,52	1,33	1,26	†††
				ber.	(0,13) (**0,39**) 1,13 **1,39** 1,65					
				L	(1,33) 1,33					
50	4604,14	21713,52	$5p\,{}^4D_1\,({}^3P) - 6s\,{}^4P_1\,({}^3P)$	beob.	(1,17) 1,17	0,00	0,00	2,67	2,34	††††
				ber.	(1,17) 1,17					
				L	(0,67) **0,67** 2,00					
40	4598,60	21739,68	$5p\,{}^2P_2\,({}^3P) - 6s\,{}^4P_1\,({}^3P)$	beob.	**0,62**	1,33	1,26	2,67	2,34	§
				ber.	(**0,54**) **0,72** 1,80					
				L	(**0,07**) (0,20) **1,00** 1,13 1,27 1,40					
75	4593,00	21766,18	$5p\,{}^2P_2\,({}^1D) - 4d\,{}^2D_3\,({}^1S)$	beob.	(**0,00**) **1,04**	1,33	1,33	1,20	1,20	§§

* Schwaches „Pseudotriplett". Mittelkomponente verbreitert, in den beiden anderen breiten Komponenten Intensitätsabfall deutlich nach außen. ** Schwach und diffus. *** Scharfes Quartett. Vgl. Photogramm 4. **** „Pseudotriplett". In den π-Komponenten Intensitätsabfall nach außen. † Starkes Triplett. †† „Pseudotriplett". In den π-Komponenten Intensitätsabfall nach außen. ††† Gemessen in Mikroprojektion. †††† Scharfes Dublett. § Schwaches, diffuses Dublett. §§ Schwaches „Pseudotriplett".

Int.	λ I. Å	ν_{vac}	Termkombination $x - y$		Zeemaneffekt	g_x Landé	g_x beob.	g_y Landé	g_y beob.	
200	4582,90	21814,15	$5p\,{}^4D_3\,({}^3P) - 6s\,{}^4P_2\,({}^3P)$	L	**(0,18)** (0,54) **0,83** 1,19 1,55 1,92					
				beob.	**(0,00)** **1,04**	1,20	1,23	1,73	1,39	*
300	4577,19	21841,36	$5s\,{}^2D_2\,({}^1D) - 5p\,{}^2F_4\,({}^1D)$	L	**(0,03)** (0,09) (0,14) **1,00** 1,06 1,11 1,17 1,23 1,28					
				beob.	**(0,00)** **1,07**	1,20	1,20	1,14	1,14	**
100	4556,70	21939,58	$5p\,{}^2D_3\,({}^3P) - 6s\,{}^2P_2\,({}^3P)$	L	**(0,07)** (0,20) **1,00** 1,13 1,27 1,40					
				beob.	(0,00) 1,35	1,20	1,34	1,33	1,33	***
				ber.	(0,00) 1,34					
75	4523,24	22101,76	$5p\,{}^4P_1\,({}^3P) - 6s\,{}^4P_2\,({}^3P)$	L	**(0,47)** **1,27** 2,20					
				beob.	**(0,30)** **1,10**	2,67	1,98	1,73	1,39	****
				ber.	(0,29⁵) **1,09**⁵ 1,68⁵					
100	4490,00	22265,49	$5p\,{}^2F_4\,({}^1D) - 4d\,{}^2D_3\,({}^1S)$	L	**(0,03)** (0,09) (0,14) **1,00** 1,06 1,11 1,17 1,23 1,28					
				beob.	**(0,00)** **1,07**⁵	1,14	1,14	1,20	1,20	†
300	4474,84	22340,92	$5s\,{}^2D_3\,({}^1D) - 5p\,{}^2P_2\,({}^1D)$	L	**(0,07)** (0,20) **1,00** 1,13 1,27 1,40					
				beob.	**(0,00)** **1,09**	1,20	1,20	1,33	1,33	††
100	4436,80	22532,46	$5s\,{}^4P_1\,({}^3P) - 5p\,{}^2P_2\,({}^3P)$	L	**(0,67)** **0,67** 2,00					
				beob.	**0,63** 1,94	2,67	2,64	1,33	1,26	†††
				ber.	**(0,57)** **0,69** 1,95					
100	4431,66	22558,60	$5s\,{}^4P_1\,({}^3P) - 5p\,{}^4D_1\,({}^3P)$	L	(1,33) 1,33					
				beob.	(1,31⁵) 1,31⁵	2,67	2,64	0,00	0,00	††††
				ber.	(1,32) 1,32					
60	4422,66	22604,50	$5s\,{}^2D_2\,({}^1D) - 5p\,{}^2P_2\,({}^1D)$	L	(0,27) **(0,80)** 0,53 **1,07** 1,60					
				beob.	**0,71**⁵ **1,07** 1,58	0,80	0,80	1,33	1,33	§
75	4386,62	22790,21	$5p\,{}^4P_2\,({}^3P) - 6s\,{}^4P_3\,({}^3P)$	L	**(0,07)** (0,20) **1,40** 1,54 1,67 1,80					
				beob.	**(0,00)** **1,51**	1,73	1,67	1,60	1,60	§§
				ber.	(0,03⁵) (0,10⁵) **1,49**⁵ 1,56⁵ 1,63⁵ 1,70⁵					

* Schwaches „Pseudotriplett". ** „Pseudotriplett". *** Schwaches Triplett. **** Sehr schwaches Quartett. † „Pseudotriplett". †† „Pseudotriplett". ††† Quartett mit starken inneren Komponenten. †††† Scharfes Dublett. Vgl. Photogramm 5. § Die Komponente 0,53 ist mit den π-Komponenten verwachsen wegen unvollständiger Trennung der Polarisation. §§ Schwaches Triplett.

Int.	λ I. Å	ν_{vac}	Termkombination $x - y$		Zeemaneffekt	g_x Landé	g_x beob.	g_y Landé	g_y beob.	
				L	**(0,03)** (0,09) 0,77 0,83 0,89 **0,94**					
50	4369,80	22877,94	$5p\,^2F_3\,(^1D) - 4d\,^2D_2\,(^1S)$	beob.	**(0,00)** **0,91**[5]	0,86	0,86	0,80	0,80	*
				L	**(0,09)** (0,26) (0,43) **1,00** 1,17 1,34 1,51 1,69 1,86					
500	4355,47	22953,20	$5s\,^4P_3\,(^3P) - 5p\,^4D_4\,(^3(P)$	beob.	**(0,00)** **1,06**	1,60	1,60	1,43	1,43	**
				L	(0,00) 1,60					
200	4317,87	23153,08	$5p\,^4P_3\,(^3P) - 6s\,^4P_3\,(^3P)$	beob.	(0,00) (1,57)	1,60	1,58	1,60	1,60	***
				ber.	(0,01) (0,03) **(0,05)** 1,55 1,57 **1,59** 1,61 1,63					
				L	(0,33) **(1,00)** 1,00 **1,67** 2,33					
60	4300,49	23246,65	$5s\,^2P_2\,(^3P) - 5p\,^4S_2\,(^3P)$	beob.	**(0,00)** **1,51**	1,33	1,52	2,00	1,54	****
				ber.	(0,01) **(0,03)** 1,51 **1,53** 1,55					
				L	(0,27) **(0,80)** 0,93 **1,47** 2,00					
200	4292,92	23287,64	$5s\,^4P_2\,(^3P) - 5p\,^4D_2\,(^3P)$	beob.	(0,14) **(0,43)** 1,12 **1,39** 1,67	1,73	1,54	1,20	1,26	†
				ber.	(0,14) **(0,42)** 1,12 **1,40** 1,68					
				L	(0,33) **(1,00)** 1,00 **1,67** 2,33					
40	4268,90	23418,67	$5p\,^4S_2\,(^3P) - 5d\,^2P_2\,(^3P)$	beob.	**(0,15)** **1,45**	2,00	1,54	1,33	1,40	††
				ber.	(0,07) **(0,21)** 1,33 **1,47** 1,61					
				L	**(0,73)** **0,47** 1,93					
25	4254,94	23495,50	$5p\,^4D_2\,(^3P) - 6s\,^4P_1\,(^3P)$	beob.	**0,62** 1,80	1,20	1,26	2,67	2,34	†††
				ber.	**(0,54)** **0,72** 1,80					
				L	(0,27) **(0,80)** 0,53 **1,07** 1,60					
40	4250,57	23519,66	$5s\,^2P_2\,(^3P) - 5p\,^2D_2\,(^3P)$	beob.	**(0,20)** **1,40**	1,33	1,52	0,80	1,33	††††
				ber.	(0,09) **(0,28)** 1,24 **1,43** 1,61					
				L	**(0,33)** **1,00** 1,67					
12	4185,12	23887,47	$5s\,^2P_2\,(^3P) - 5p\,^2S_1\,(^3P)$	beob.	**(0,00)** **1,51**[5]	1,33	1,52	2,00	1,50	§
				ber.	**(0,01)** 1,51 **1,53**					

* Diffuses Triplett. ** Starkes „Pseudotriplett". *** Scharfes Triplett. **** Ziemlich scharfes Triplett. † Vollständig aufgelöst. Vgl. Photogramm 6.
†† Sehr schwaches Quartett. ††† Quartett mit starken inneren Komponenten. †††† Ziemlich schwaches Quartett. § Scharfes Triplett. Vgl. Photogramm 7.

Int.	λ I. Å	ν_{vac}	Termkombination $x - y$		Zeemaneffekt	g_x Landé	g_x beob.	g_y Landé	g_y beob.	
50	4145,11	24118,03	$5s\ ^4P_1\ (^3P) - 5p\ ^4S_2\ (^3P)$	L beob. ber.	(**0,33**) **1,66** 2,33 (**0,55**[5]) **0,99** 2,10 (**0,55**) **0,99** 2,09	2,67	2,64	2,00	1,54	*
50	4139,60	24150,14	$5p\ ^2D_3\ (^1D) - 5d\ ^2D_3\ (^1D)$	L beob.	(0,00) 1,20 (0,00) 1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	**
40	4109,20	24328,80	$5s\ ^2D_3\ (^1D) - 5p\ ^2D_2\ (^1D)$	L beob.	(**0,20**) (0,60) 0,60 1,00 1,40 **1,80** (**0,19**) (0,60) 1,00 1,40 **1,80**	1,20	1,20	0,80	0,80	***
50	4098,72	24391,00	$5s\ ^4P_1\ (^3P) - 5p\ ^2D_2\ (^3P)$	L beob. ber.	(**0,93**) **0,13** 1,73 **0,66** 1,97 (**0,65**) **0,68** 1,98[5]	2,67	2,64	0,80	1,33	****
100	4088,32	24453,05	$5s\ ^2D_3\ (^1D) - 5p\ ^2D_3\ (^1D)$	L beob.	(0,00) 1,20 (0,00) 1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	†
100	4065,10	24592,72	$5s\ ^2D_2\ (^1D) - 5p\ ^2D_2\ (^1D)$	L beob.	(0,00) 0,80 (0,00) 0,79[5]	0,80	0,80	0,80	0,80	††
75	4057,01	24641,76	$5s\ ^2D_2\ (^1D) - 5p\ ^2P_1\ (^1D)$	L beob. ber.	(**0,07**) 0,73 **0,87** (**0,00**) **0,82**[5] (**0,05**) 0,75 **0,85**	0,80	0,80	0,67	0,70	†††
20	4044,67	24716,94	$5s\ ^2D_2\ (^1D) - 5p\ ^2D_3\ (^1D)$	L beob.	(**0,20**) (0,60) 0,60 1,00 1,40 **1,80** (**0,20**) (0,60) — 1,40 **1,80**	0,80	0,80	1,20	1,20	
8	4037,83	24758,81	$5s\ ^4P_1\ (^3P) - 5p\ ^2S_1\ (^3P)$	L beob. ber.	(0,33) 2,33 (0,57) 2,09 (0,57) 2,07	2,67	2,64	2,00	1,50	††††
7	4008,10	24942,45	$5p\ ^4D_3\ (^3P) - 5d\ ^4P_2\ (^3P)$	L beob. ber.	(**0,18**) (0,54) **0,83** 1,19 1,55 1,92 **0,60**[5] 1,85 (**0,62**) (1,86) — **0,68**[5] 0,61 1,85 3,09	1,37	1,23	1,73	2,47	§

* Scharfes Sextett. ** Scharfes Triplett. *** Vgl. Photogramm 8. **** Quartett mit starken inneren Komponenten. † Scharfes Triplett. †† Scharfes Triplett. ††† Starkes Triplett. †††† Scharfes Quartett. § Quartett mit starken inneren Komponenten.

Int.	λ I. Å	ν_{vac}	Termkombination $x - y$		Zeemaneffekt	g_x Landé	g_x beob.	g_y Landé	g_y beob.	
20	3994,83	25025,31	$5s\ {}^4P_2\ ({}^3P) - 5p\ {}^2D_3\ ({}^3P)$	L	(**0,27**) (0,80) **0,40** 0,93 1,47 2,00					
				beob.	(**0,16**) (0,30) **1,06** 1,24 —	1,73	1,54	1,20	1,34	
				ber.	(**0,10**) (0,30) **1,04** 1,24 1,44 1,64					
13	3954,86	25278,22	$5p\ {}^2D_3\ ({}^3P) - 5d\ {}^2F_4\ ({}^3P)$	L	(**0,03**) (0,09) (0,14) **1,00** 1,06 1,11 1,17 1,23 1,28					
				beob.	(**0,00**) **1,10**	1,20	1,34	1,14	1,24	*
				ber.	(**0,05**) (0,15) (0,25) **0,99** 1,09 1,19 1,29 1,39 1,49					
5	3929,40	25442,00	$5p\ {}^2P_1\ ({}^1D) - 5d\ {}^2P_2\ ({}^1D)$	L	(**0,33**) 1,00 **1,67**					
				beob.	(**0,24**) 0,94 **1,42**	0,67	0,70	1,33	1,18	**
				ber.	(**0,24**) 0,94 **1,42**					
4	3921,85	25490,98	$5p\ {}^2D_2\ ({}^1D) - 5d\ {}^2P_2\ ({}^1D)$	L	(0,27) (**0,80**) 0,53 **1,07** 1,60					
				beob.	(**0,57**) **1,00**	0,80	0,80	1,33	1,18	***
				ber.	(0,19) (**0,57**) 0,61 **0,99** 1,37					
40	3920,20	25501,71	$5p\ {}^4D_4\ ({}^3P) - 5d\ {}^4D_4\ ({}^3P)$	L	(0,00) 1,43					
				beob.	(**0,10**) **1,41**[5]	1,43	1,43	1,43	1,40	****
				ber.	(0,01[5]) (0,04[5]) (0,07[5]) (**0,10**[5]) 1,32[5] 1,35[5] 1,38[5] **1,41**[5] 1,44[5] 1,47[5] 1,50[5]					
40	3917,75	25517,65	$5p\ {}^2D_2\ ({}^1D) - 5d\ {}^2F_3\ ({}^1D)$	L	(**0,03**) (0,09) 0,77 0,83 0,89 **0,94**					
				beob.	(**0,00**) **0,96**	0,80	0,80	0,86	0,89	†
				ber.	(**0,04**[5]) (0,13[5]) 0,75[5] 0,84[5] 0,93[5] **1,02**[5]					
20	3912,57	25551,44	$5s\ {}^4P_3\ ({}^3P) - 5p\ {}^4D_2\ ({}^3P)$	L	(**0,20**) (0,60) 1,00 1,40 1,80 **2,20**					
				beob.	(**0,17**) (0,52) 1,43 1,77 **2,09**	1,60	1,60	1,20	1,26	††
				ber.	(**0,17**) (0,51) 1,09 1,43 1,77 **2,11**					
40	3906,35	25592,12	$5p\ {}^2D_3\ ({}^1D) - 5d\ {}^2F_4\ ({}^1D)$	L	(**0,03**) (0,09) (0,14) **1,00** 1,06 1,11 1,17 1,23 1,28					
				beob.	(**0,00**) **1,08**	1,20	1,20	1,14	1,14	†††
10	3894,77	25668,21	$5p\ {}^4D_4\ ({}^3P) - 5d\ {}^4D_3\ ({}^3P)$	L	(**0,03**) (0,09) (0,14) 1,28 1,34 1,40 1,46 1,51 **1,57**					
				beob.	(**0,00**) **1,53**	1,43	1,43	1,37	1,37	††††

* „Pseudotriplett". ** Scharfes Sextett. *** Sehr schwach und diffus. **** Starkes Triplett. Nicht ganz scharf. † Starkes Triplett. †† Gerade aufgelöst. ††† Starkes Triplett. †††† Schwaches Triplett.

Int.	λ I. Å	ν_{vac}	Termkombination $x - y$		Zeemaneffekt	g_x Landé	g_x beob.	g_y Landé	g_y beob.	
8	3804,76	26275,44	$5p\,{}^4P_1\,({}^3P) - 6s\,{}^2P_2\,({}^3P)$	L	(0,67) **0,67** 2,00					
				beob.	(**0,32**) **1,01** 1,66	2,67	1,98	1,33	1,33	*
				ber.	(**0,32**^{5}) **1,01** 1,65					
				L	(**0,05**) (0,14) (0,24) (0,33) **1,00** 1,10 1,19 1,29 1,38 1,48 1,57 1,67					
100	3783,20	26425,17	$5p\,{}^4D_4\,({}^3P) - 5d\,{}^4F_5\,({}^3P)$	beob.	(**0,00**) **1,12**	1,43	1,43	1,33	1,33	**
				L	(**0,07**) (0,20) (0,33) **0,91** 1,04 1,17 1,30 1,43 1,57					
75	3778,15	26460,49	$5p\,{}^4D_3\,({}^3P) - 5d\,{}^4F_4\,({}^3P)$	beob.	(**0,00**) · **1,10**	1,37	1,23	1,24	1,17	***
				ber.	(**0,03**) (0,09) (0,15) **1,02** 1,08 1,14 1,20 1,26 1,32					
				L	(**0,47**) **1,27** 2,20					
10	3771,38	26507,99	$5p\,{}^4P_2\,({}^3P) - 5d\,{}^4P_1\,({}^3P)$	beob.	(**0,20**) **1,48** 1,88	1,73	1,67	2,67	2,07	****
				ber.	(**0,20**) **1,47** 1,87					
				L	(0,13) (**0,40**) 1,60 **1,87** 2,13					
12	3754,24	26629,01	$5s\,{}^4P_2\,({}^3P) - 5p\,{}^4S_2\,({}^3P)$	beob.	(0,00) 1,55	1,73	1,54	2,00	1,54	†
				ber.	(0,00) 1,54					
				L	(**0,09**) (0,26) **0,77** 0,94 1,12 1,29					
40	3744,84	26695,85	$5p\,{}^4D_2\,({}^3P) - 5d\,{}^4F_3\,({}^3P)$	beob.	(**0,00**) **1,01**^{5}	1,20	1,26	1,03	1,12	††
				ber.	(**0,07**) (0,21) **0,91** 1,05 1,19 1,33					
				L	(**0,02**) (0,05) (0,08) 0,81 0,84 0,87 0,90 0,94 **0,97**					
50	3741,75	26717,89	$5p\,{}^2F_3\,({}^1D) - 5d\,{}^2G_4\,({}^1D)$	beob.	(**0,00**) **0,93**	0,86	0,86	0,89	0,89	†††
				L	(0,07) (**0,20**) 1,13 **1,27** 1,40					
12	3735,90	26759,73	$5p\,{}^4D_2\,({}^3P) - 5d\,{}^2P_2\,({}^3P)$	beob.	(**0,21**) **1,34**	1,20	1,26	1,33	1,40	††††
				ber.	(0,07) (**0,21**) 1,19 **1,33** 1,47					
				L	(1,00) 1,67					
8	3732,72	26782,53	$5p\,{}^4P_1\,({}^3P) - 6s\,{}^2P_1\,({}^3P)$	beob.	(0,53) 1,45	2,67	1,98	0,67	0,92	§
				ber.	(0,53) 1,45					

* Scharfes Sextett. ** Starkes „Pseudotriplett". *** „Pseudotriplett". **** Scharfes Sextett. Vgl. Photogramm 9. † Scharfes Triplett. Vgl. Photogramm 10. †† Starkes Triplett. ††† Sehr starkes Triplett. †††† Außenkomponenten diffus. § Scharfes Quartett. Vgl. Photogramm 11.

Int.	λ I. Å	ν_{vac}	Termkombination $x - y$		Zeemaneffekt	g_x		g_y		
						Landé	beob.	Landé	beob.	
				L	(0,33) 1,00 **1,67**					
1	3728,10	26815,72	$5p\,^2P_2\,(^3P) - 5d\,^2P_1\,(^3P)$	beob.	**(0,39)** **1,65**	1,33	1,26	0,67	0,51	*
				ber.	**(0,37⁵)** 0,88⁵ **1,63⁵**					
				L	(0,20) 0,20 **0,60**					
30	3718,68	26883,64	$5p\,^4D_1\,(^3P) - 5d\,^4F_2\,(^3P)$	beob.	0,25 **0,78**	0,00	0,00	0,40	0,52	**
				ber.	(0,26) 0,26 **0,78**					
				L	**(0,02)** (0,08) (0,08) (0,11) **1,00** 1,03 1,06 1,10 1,13 1,16 1,19 1,22					
50	3718,06	26888,13	$5p\,^2F_4\,(^1D) - 5d\,^2G_5\,(^1D)$	beob.	**(0,00)** **1,05**	1,14	1,14	1,11	1,11	***
				L	(0,47) **(1,40)** – 0,07 **0,87** 1,80					
5	3715,14	26909,26	$5p\,^2P_2\,(^3P) - 5d\,^4F_2\,(^3P)$	beob.	**1,00**	1,33	1,26	0,40	0,52	****
				ber.	(0,37) **(1,11)** 0,15 **0,89** 1,63					
				L	(0,47) **(1,40)** 0,33 **1,27** 2,20					
15	3686,17	27120,74	$5p\,^4P_2(^3P) - 6s\,^2D_2?\,(^1D)$	beob.	– **(0,69)** 0,96 **1,43** 1,90	1,73	1,67	0,80	1,21	†
				ber.	(0,23) **(0,69)** 0,98 **1,44** 1,90					
				L	**(0,18)** (0,54) **0,83** 1,19 1,55 1,92					
20	3680,40	27163,25	$5p\,^4P_2\,(^3P) - 5d\,^4D_3\,(^3P)$	beob.	**(0,15)** (0,45) **0,97**	1,73	1,67	1,37	1,37	††
				ber.	**(0,15)** (0,45) **0,92** 1,22 1,52 1,02					
				L	(0,13) 1,60 1,87					
2	3666,01	27269,88	$5s\,^4P_2\,(^3P) - 5p\,^2S_1\,(^3P)$	beob.	**(0,00)** **1,58**	1,73	1,54	2,00	1,50	†††
				ber.	**(0,02)** 1,52 **1,59**					
				L	**(0,13)** (0,40) 1,20 1,47 1,73 **2,00**					
4	3661,00	27307,19	$5s\,^4P_3\,(^3P) - 5p\,^2P_2\,(^3P)$	beob.	**(0,00)** **2,07**	1,60	1,60	1,33	1,26	††††
				ber.	**(0,17)** (0,51) 1,09 1,43 1,77 **2,11**					
				L	**(0,09)** (0,26) (0,43) **1,00** 1,17 1,34 1,52 1,68 1,86					
50	3654,04	27359,20	$5p\,^4P_3\,(^3P) - 5d\,^4D_4\,(^3P)$	beob.	**(0,00)** **1,02**	1,60	1,58	1,43	1,40	§
				ber.	**(0,09)** (0,27) (0,45) **0,95** 1,13 1,31 1,49 1,67 1,85					

* Schwaches Quartett. ** Scharfes Quartett. *** Starkes „Pseudotriplett". **** Sehr schwach. † Vollständig aufgelöst. Vgl. Photogramm 12. †† Die Außenkomponenten sind nicht meßbar aufgelöst. ††† Schwaches Triplett. †††† Sehr schwach. Mittelkomponente verbreitert in den beiden anderen Komponenten. Intensitätsabfall nach innen. § Starkes „Pseudotriplett".

Int.	λ I. Å	ν_{vac}	Termkombination $x - y$		Zeemaneffekt	g_x Landé	g_x beob.	g_y Landé	g_y beob.	
				L	(0,11) (0,34) **(0,57)** 1,03 1,26 **1,48** 1,72 1,94					
50	3631,90	27525,98	$5p\,{}^4P_3\,({}^3P) - 5d\,{}^4D_3\,({}^3P)$	beob.	**(0,48⁵)** **1,48**	1,60	1,58	1,37	1,37	*
				ber.	(0,10⁵) (0,31⁵) **(0,52⁵)** 1,05⁵ 1,26⁵ **1,47⁵** 1,68⁵ 1,89⁵					
				L	**(0,47)** **1,27** 2,20					
15	3623,66	27588,57	$5p\,{}^4P_2\,({}^3P) - 6s\,{}^4P_1\,({}^3P)$	beob.	**(0,34)** **1,33** 2,00	1,73	1,67	2,67	2,34	**
				ber.	**(0,34⁵)** **1,33⁵** 2,00⁵					
				L	**(0,20)** (0,60) 0,60 1,00 1,40 **1,80**					
30	3607,95	27708,70	$5p\,{}^2D_2\,({}^3P) - 5d\,{}^2D_3\,({}^3P)$	beob.	(0,00) **0,92**	0,80	1,33	1,20	1,15	***
				ber.	(0,09) (0,27) **0,88** 1,06 1,24 1,42					
				L	(0,20) **(0,60)** 1,13 **1,53** 1,93					
20	3599,94	27770,35	$5p\,{}^4P_2\,({}^3P) - 6s\,{}^2P_2\,({}^3P)$	beob.	**(0,45⁵)** **1,50**	1,73	1,67	1,33	1,33	****
				ber.	(0,17) **(0,51)** 1,16 **1,50** 1,84					
				L	(0,27) **(0,80)** 0,53 **1,07** 1,60					
4	3599,30	27775,28	$5p\,{}^2P_2\,({}^3P) - 5d\,{}^2D_2\,({}^3P)$	beob.	**(0,11⁵)** **1,23**	1,33	1,26	0,80	1,18	†
				ber.	(0,04) **(0,12)** 1,14 **1,22** 1,30					
				L	(0,00) 0,67					
20	3589,70	27849,56	$5p\,{}^2P_1\,({}^3P) - 5d\,{}^2P_1\,({}^3P)$	beob.	(0,63⁵) 1,14	0,67	1,78	0,67	0,51	††
				ber.	(0,63⁵) 1,14⁵					
				L	**(0,13)** (0,40) 1,20 1,47 1,73 **2,00**					
15	3553,52	28133,10	$5p\,{}^4P_3\,({}^3P) - 6s\,{}^2P_2\,({}^3P)$	beob.	**(0,00)** **1,80**	1,60	1,58	1,33	1,33	†††
				ber.	**(0,13⁵)** (0,37⁵) 1,20⁵ 1,45⁵ 1,70⁵ **1,98⁵**					
				L	(0,00) 1,14					
6	3544,56	28204,22	$5p\,{}^2F_4\,({}^1D) - 5d\,{}^2F_4\,({}^1D)$	beob.	(0,00) 1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	††††
				L	**(0,53)** 1,20 **2,27**					
15	3535,38	28277,45	$5p\,{}^4P_2\,({}^3P) - 6s\,{}^2P_1\,({}^3P)$	beob.	**(0,37)** 1,31 **2,04⁵**	1,73	1,67	0,67	0,92	§
				ber.	(0,37⁵) 1,29⁵ **2,04⁵**					

* Die Außenkomponenten sind stark verbreitert. Vgl. Photogramm 13. ** Scharfes Sextett. *** Starkes Pseudotriplett. **** Die Außenkomponenten sind stark verbreitert. † Schwach. †† Scharfes Quartett. ††† Sehr schwach. Mittelkomponente verbreitert. †††† Scharfes Triplett. § Scharfes Sextett. Vgl. Photogramm 14.

Int.	λ I. Å	ν_{vac}	Termkombination $x - y$		Zeemaneffekt	g_x Landé	g_x beob.	g_y Landé	g_y beob.	
12	3503,32	28536,22	$5p\ ^2F_3\ (^1D) - 5d\ ^2F_3\ (^1D)$	L beob. ber.	(0,00) 0,86 **(0,00)** **0,89** (0,01⁵) (0,04⁵) **(0,07⁵)** 0,81⁵ 0,84⁵ **0,87⁵** 0,90⁵ 0,93⁵	0,86	0,86	0,86	0,89	*
15	3470,10	28809,39	$5p\ ^2P_1\ (^3P) - 5d\ ^2D_2\ (^3P)$	L beob. ber.	**(0,07)** 0,73 **0,87** **(0,29)** **0,88** 1,47 **(0,30)** **0,88** 1,48	0,67	1,78	0,80	1,18	**
20	3460,08	28892,82	$5s\ ^4P_3\ (^3P) - 5p\ ^4S_2\ (^3P)$	L beob. ber.	**(0,20)** (0,60) **1,00** 1,40 1,80 2,20 **(0,00)** **1,67** **(0,03)** (0,09) 1,51 1,57 1,63 **1,69**	1,60	1,60	2,00	1,54	
10	3427,68	29165,92	$5s\ ^4P_3\ (^3P) - 5p\ ^2D_2\ (^3P)$	L beob. ber.	**(0,40)** (1,20) 0,40 1,20 2,00 **2,80** **(0,00)** **1,90** **(0,13⁵)** (0,40⁵) 1,19⁵ 1,46⁵ 1,73⁵ **2,00⁵**	1,60	1,60	0,80	1,33	***
8	3423,68	29200,00	$5s\ ^2P_1\ (^3P) - 5p\ ^2P_2\ (^1D)$	L beob. ber.	**(0,33)** 1,00 **1,67** **(0,32)** 1,02 **1,66** (0,31⁵) 1,01⁵ **1,65**	0,67	0,70	1,33	1,33	****
20	3405,22	29358,28	$5p\ ^4P_1\ (^3P) - 5d\ ^2P_2\ (^3P)$	L beob. ber.	**(0,67)** **0,67** 2,00 **(0,28⁵)** **1,12** 1,69 **(0,29)** **1,11** 1,69	2,67	1,98	1,33	1,40	†
15	3200,39	31237,19	$5s\ ^2P_1\ (^3P) - 5p\ ^2P_1\ (^1D)$	L beob. ber.	(0,00) 0,67 (0,00) 0,70 (0,00) 0,70	0,67	0,70	0,67	0,70	††
8	3150,92	31727,60	$5s\ ^2P_2\ (^3P) - 5p\ ^2P_2\ (^1D)$	L beob. ber.	(0,00) 1,33 **(0,20)** **1,42** (0,09⁵) **(0,28)** 1,23⁵ **1,42⁵** 1,61⁵	1,33	1,52	1,33	1,33	†††

* Vgl. Photogramm 15. ** Scharfes Sextett. *** Schwach. Mittelkomponente verbreitert. **** Schwaches Sextett. † Scharfes Sextett. Vgl. Photogramm 16. †† Schwaches Triplett, in 3. Ordnung gemessen. ††† In 3. Ordnung gemessen.

In der vierten Spalte bezeichnet „L" den mit Hilfe der bekannten Landéschen g-Formel berechneten Zeemaneffekt. „beob." ist der beobachtete Zeemaneffekt. „ber." der Zeemaneffekt berechnet mit Hilfe der anomalen g-Werte, die unter beob. in der fünften Spalte aufgeführt sind.

Für die experimentelle Methode der Zeemaneffektforschung sei auf die erste Arbeit (l. c.) verwiesen. Wir werden uns in Zukunft noch mit einigen neuen Aufnahmen mit verbesserter Trennung der Polarisationszustände beschäftigen.

3. Der g-Summensatz. Nimmt man von den Termen, die durch die Kopplung eines Elektrons entstehen, die Terme mit gleichen J zusammen, so muß nach den theoretischen Erwartungen die Summe der g-Werte solch einer Gruppe unabhängig von der Kopplung der Quantenvektoren im

Tabelle 4. Terme des 5 s-Elektrons.

Grenze	Terme mit $J=3$	g-Werte		Grenze	Terme mit $J=2$	g-Werte		Grenze	Terme mit $J=1$	g-Werte	
		Landé	beob.			Landé	beob.			Landé	beob.
^3P	$^4P_3$	1,60	1,60	^3P	$^4P_2$	1,73	1,54	^3P	$^4P_1$	2,67	2,64
^1D	$^2D_3$	1,20	1,20		$^2P_2$	1,33	1,52		$^2P_1$	0,67	0,70
				^1D	$^2D_2$	0,80	0,80	^1S	$^2S_1$	2,00	(2,00)
g-Summe		2,80	2,80	g-Summe		3,86	3,86	g-Summe		5,34	

Tabelle 5. Terme des 5 p-Elektrons.

Grenze	Terme mit $J=4$	g-Werte		Grenze	Terme mit $J=3$	g-Werte	
		Landé	beob.			Landé	beob.
^3P	$^4D_4$	1,43	1,43	^3P	$^4P_3$	1,60	1,58
^1D	$^2F_4$	1,14	1,14		$^4D_3$	1,37	1,23
	g-Summe	2,57	2,57		$^2D_3$	1,20	1,34
				^1D	$^2F_3$	0,86	0,86
					$^2D_3$	1,20	1,20
					g-Summe	6,23	6,21

Grenze	Terme mit $J=2$	g-Werte		Grenze	Terme mit $J=1$	g-Werte	
		Landé	beob.			Landé	beob.
^3P	$^4P_2$	1,73	1,67	^3P	$^4P_1$	2,67	1,98
	$^4D_2$	1,20	1,26		$^2P_1$	0,67	1,78
	$^2P_2$	1,33	1,26		$^4D_1$	0,00	0,00
	$^4S_2$	2,00	1,54		$^2S_1$	2,00	1,50
	$^2D_2$	0,80	1,33	^1D	$^2P_1$	0,67	0,70
^1D	$^2P_2$	1,33	1,33	^1S	$^2P_1$	0,67	(0,72)
	$^2D_2$	0,80	0,80				
^1S	$^2P_2$	1,33	(1,33)		g-Summe	6,68	
	g-Summe	10,52					

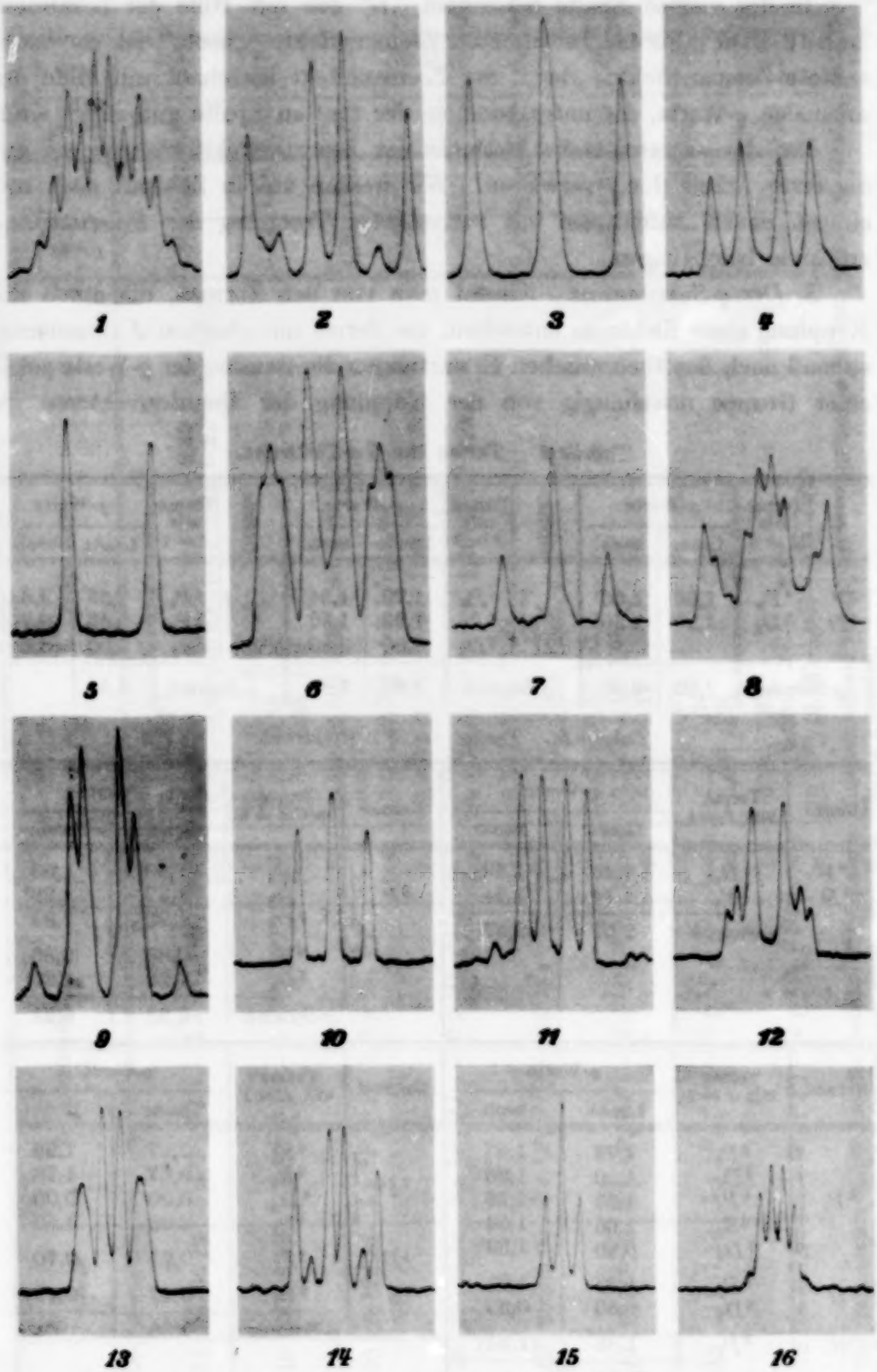


Fig. 1. Zeemaneffekte des Kryptonfunkenspektrums, Kr II.

Atom sein, also z. B. gleich der Summe der Landéschen g-Werte* (Paulis g-Summensatz).

In den Tabellen 4 und 5 sind die Terme des $5s$- und $5p$-Elektrons nach gleichem J geordnet. Es zeigt sich, daß in den Fällen, wo alle in Betracht kommenden g-Werte bekannt sind, der g-Summensatz innerhalb der Beobachtungsfehler erfüllt ist. In einigen Fällen fehlt ein g-Wert, dort ist dann dieser g-Wert eingeklammert angegeben, unter Voraussetzung, daß der g-Summensatz gilt.

Von den Termen des $5d$-Elektrons sind nur die Terme mit $J = 5$ und $J = 4$ alle mit ihren g-Werten bekannt. Es zeigt sich, daß der Summensatz erfüllt ist (Tabelle 6).

Tabelle 6. Terme des 5 d-Elektrons.

Grenze	Terme mit $J = 5$	g-Werte		Grenze	Terme mit $J = 4$	g-Werte	
		Landé	beob.			Landé	beob.
^3P	$^4F_5$	1,33	1,33	^3P	$^4D_4$	1,43	1,40
^1D	$^2G_5$	1,11	1,11		$^4F_4$	1,24	1,17
	g-Summe	2,44	2,44		$^2F_4$	1,14	1,24
				^1D	$^2G_4$	0,89	0.89
					$^2F_4$	1,14	1,14
					g-Summe	5,84	5,84

4. Es muß bemerkt werden, daß wegen der anomalen g-Werte es schwierig ist, mit Hilfe dieser Werte die Terme zu identifizieren.

Beschreibung der Figur. Die Photogramme sind mit einem Zeissschen Photometer hergestellt worden.

1. 4765,73 $5s^4P_2(^3P)-5p^4D_3(^3P)$
2. 4762,41 $5s^2P_1(^3P)-5p^2D_2(^3P)$
3. 4738,98 $5s^4P_3(^3P)-5p^4P_3(^3P)$
4. 4680,81 $5s^2P_1(^3P)-5p^2S_1(^3P)$
5. 4431,66 $5s^4P_1(^3P)-5p^4D_1(^3P)$
6. 4292,92 $5s^4P_2(^3P)-5p^4D_2(^3P)$
7. 4185,12 $5s^2P_2(^3P)-5p^2S_1(^3P)$
8. 4109,20 $5s^2D_3(^1D)-5p^2D_2(^1D)$
9. 3771,38 $5p^4P_2(^3P)-5d^4P_1(^3P)$
10. 3754,24 $5s^4P_2(^3P)-5p^4S_2(^3P)$
11. 3732,72 $5p^4P_1(^3P)-6s^2P_1(^3P)$
12. 3686,17 $5p^4P_2(^3P)-6s^2D_2?(^1D)$
13. 3631,90 $5p^4P_3(^3P)-5d^4D_3(^3P)$
14. 3535,38 $5p^4P_2(^3P)-6s^2P_1(^3P)$
15. 3503,32 $5p^2F_3(^1D)-5d^2F_3(^1D)$
16. 3405,22 $5p^4P_1(^3P)-5d^2P_2(^3P)$

Wir möchten Herrn Prof. Dr. P. Zeeman für seinen wertvollen Rat herzlichst danken.

Amsterdam, Phys. Institut „Physica" der Universität, März 1931.

* W. Pauli, ZS. f. Phys. **16**, 155, 1923.

Elektrische und mechanische Effekte an Metalldrähten bei thermischer, magnetischer oder akustischer Beeinflussung der Struktur.

Von **A. v. Hippel** und **O. Stierstadt** in Göttingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1931.)

Bei thermischer, magnetischer oder akustischer Beeinflussung von Metalldrähten treten Verschiebungsstromstöße auf. Die Erscheinungen gewinnen unter anderem Bedeutung für den Barkhauseneffekt; auch zeigen sie, daß sich Leitungselektronen durch Schallwellen zentrifugieren lassen.

§ 1. *Ausgangspunkt* unserer Untersuchung war der Gedanke, daß am Gitterumwandlungspunkt eines Ionenkristalls (z. B. von flächen- in raumzentriert) eine ruckweise Ladungsverschiebung erfolgt, die — falls sie sich nicht statistisch kompensiert — zu einem Verschiebungsstromstoß Anlaß geben sollte. Wie man leicht weiter überlegt, müßte ein solcher Effekt, wenn er überhaupt makroskopisch nachweisbar ist, nicht auf Ionenkristalle beschränkt sein, sondern ganz allgemein alle Strukturumwandlungen eines Materials begleiten, bei denen es zu einer *momentanen oder permanenten* Verschiebung des elektrischen Gleichgewichtszustandes kommt. Nach solchen elektrischen Verschiebungsstromstößen, die den Übergang eines Materials aus einem energetisch definierten Zustand in einen anderen begleiten, ist im folgenden gesucht worden.

§ 2. Als *Versuchsmaterial* dienten, ihrer bequemen Handhabung wegen, Metalldrähte. Unter ihnen nimmt Eisen, im Hinblick auf unser Thema, eine Vorzugsstellung ein: Es verfügt über einen gut erreichbaren Umwandlungspunkt von raum- in flächenzentriert (β- in γ-Modifikation) bei etwa 900° C, einen Curiepunkt bei 769° C, gestattet also bequem, reine Struktureffekte und ferromagnetische Effekte am gleichen Material zu studieren. Für die folgenden Versuche wurde daher Eisen in besonderer Reinheit hergestellt: Es wurde bei der Firma Heraeus im Hochvakuum mehrfach gereinigt und umgeschmolzen, so daß die zur Verwendung kommenden Drähte von $^3/_{10}$ mm Stärke nur noch etwa $^1/_{1000}$% Verunreinigung enthielten.

An diesem außerordentlich reinen Material fiel sofort eine Erscheinung auf, die in dieser Stärke wohl an keinem Eisen bisher beobachtet wurde: Hing man den Draht vertikal in ein evakuierbares Glasrohr, oben fest eingeklemmt, unten mit einem kleinen Gewicht und einer weichen Kupferfeder gespannt (Fig. 1), und glühte ihn im Vakuum mittels Stromdurchgang,

so dehnte er sich mit steigender Temperatur zuerst in üblicher Weise. Am $\beta \longrightarrow \gamma$-Umwandlungspunkt jedoch zog er sich *mit einem Ruck um etwa 1% seiner Länge* zusammen, dann nahm er den alten Gang der Wärmeausdehnung wieder auf. Dieser starke Kontraktionseffekt war natürlich reversibel und beliebig oft reproduzierbar. — Die Drähte der anderen Metalle waren von handelsüblicher Reinheit.

§ 3. Die *Versuchsanordnung* war äußerst einfach: Der Versuchsdraht wurde entweder in der Vakuumaufhängung (Fig. 1) oder auch horizontal in Luft zwischen zwei Klemmstative gespannt und direkt ohne jede Stromquelle in Serie mit dem Eingangstransformator eines guten Vierröhrenverstärkers geschaltet. Der mit einer Strukturänderung verknüpfte Verschiebungsstromstoß wurde normalerweise direkt hinter dem Verstärker im Lautsprecher abgehört (Fig. 2). Sollte bei ferromagnetischen Versuchen zur Kontrolle der Barkhauseneffekt gemessen werden, so wurde

Fig. 1.
D = Versuchsdraht, R = Glasrohr.

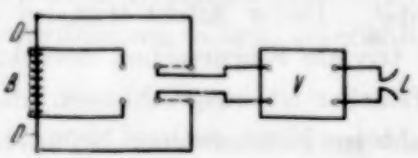


Fig. 2.
D = Versuchsdraht, B = Barkhausenspule, V = Vierröhrenverstärker, L = Lautsprecher.

über den Draht eine Spule von 1000 Windungen/cm geschoben und diese an Stelle des Drahtes mit dem Eingangstransformator verbunden.

§ 4. Resultate. 1. Wird der Eisendraht auf helle Gelbglut erhitzt und dann auf den Verstärker umgeschaltet, so hört man beim Abkühlen im $\gamma \longrightarrow \beta$-Punkt ein brodelndes Krachen im Lautsprecher. Der *Gitterumwandlungspunkt* zeigt sich, wie erwartet, durch einen *Verschiebungsstromstoß* an.

2. *Wird der kalte Eisendraht magnetisiert*, so tritt nicht nur infolge der Änderung der magnetischen Induktion des Drahtes in einer Koppelspule der Barkhauseneffekt auf, sondern in dem Draht selbst ein *neuer elektrischer Effekt*, der genau analoge Umklappgeräusche im Lautsprecher hervorruft.

3. Der unter 2. geschilderte Effekt ist *mit der Magnetostriktion* des Drahtmaterials verknüpft, d. h. die Geräusche sind als Verschiebungsstromstöße zu deuten, die durch die magnetische Deformation des Kristallgitters hervorgerufen werden. Der Beweis läßt sich durch Untersuchung,

eines Permalloydrahtes erbringen. Permalloy hat keine Magnetostriktion, zeigt den Barkhauseneffekt sehr stark, unseren elektrischen Effekt jedoch nicht. Mit diesem Versuch ist umgekehrt direkt bewiesen, daß der *Barkhauseneffekt nicht* — wie Gerlach und Lertes* ursprünglich annahmen — *mit der Magnetostriktion* zusammenhängt. In Nickeldrähten tritt der elektrische Effekt natürlich wieder auf.

4. Wird der *Eisendraht* über den Curiepunkt erhitzt, dann auf den Verstärker geschaltet und *im Magnetfeld abgekühlt*, so tritt im Lautsprecher ein leise *singender*, mit zunehmender Abkühlung nach höheren Frequenzen fortschreitender *Ton* auf. Ursache dürfte die mit der Temperatur sich ändernde Magnetostriktion sein, die bei steigender Verfestigung des Materials eine akustische und damit auch elektrische Störschwingung wachsender Frequenz auslöst.

5. Die unter 4. geschilderte Beobachtung leitet zu dem allgemeinen Fall über, daß der *kalte, gespannte Versuchsdraht* — mechanisch angezupft — *im Lautsprecher den gleichen Eigenton* hören läßt, *den er primär akustisch* besitzt. Dieser Effekt tritt bei allen Drahtmaterialien auf und ist nicht auf triviale Störursachen zurückzuführen: Akustische Kopplung auf den Verstärker ist ausgeschlossen, da der Effekt bleibt, auch wenn sich der Draht im Nebenzimmer befindet, hingegen verschwindet, wenn man den Draht unter sonst konstanten Verhältnissen elektrisch kurzschließt. Induktionswirkung durch das Erdfeld ist ausgeschlossen, da der Effekt unabhängig von der Lage des Drahtes im Erdfeld ist und auch bei Umpanzerung mit Eisen sich nicht ändert. Übergangskontakte wurden durch Verlöten der Verbindungsleitungen ausgeschaltet, der Draht mit ganz dünner Litze an den Eingangstransformator angeschlossen, endlich eine zusätzliche EMK in Serie mit dem Draht geschaltet, um zu prüfen, ob die Widerstandsänderung des Drahtes bei der akustischen Schwingung eine Rolle spielte. Die Tonstärke im Lautsprecher blieb praktisch unverändert.

Nach unserer Meinung handelt es sich bei dieser Beobachtung, daß in einem gespannten Metalldraht, der akustisch schwingt, eine frequenzgleiche Wechselspannung an den Enden auftritt, um eine *neue Version des Tolmaneffektes***. Tolman zentrifugierte Elektronen in Metalldrähten, indem er eine schnell rotierende Spule jäh abstoppte oder einen Metall-

* W. Gerlach u. P. Lertes, ZS. f. Phys. **4**, 383, 1921; Phys. ZS. **22**, 568, 1921.

** R. C. Tolman u. T. D. Stewart, Phys. Rev. **8**, 97, 1916; **9**, 164, 1917; R. C. Tolman, S. Karrer u. E. W. Guernsey, Phys. Rev. **21**, 525, 1923.

zylinder oszillieren ließ mit einer Frequenz von etwa 20/sec. In unserem Falle oszilliert der Draht unter der viel höheren Beschleunigung longitudinaler Schallwellen, man muß also mit erhöhter Wahrscheinlichkeit erwarten, daß eine Schlüpfung zwischen den Leitungselektronen und dem Metallgitter eintritt, die zu eben dem beobachteten Effekt führen sollte. Daß die rein transversale Schwingung einer gespannten Saite mit dem Effekt nichts zu tun hat, geht aus der Frequenzgleichheit zwischen Lautsprecherton und Saitenton hervor; würde die Transversalschwingung mit ihrer Symmetrie zur Mittellage wirken, so müßte im Lautsprecher die Oktave auftreten.

Dieser Erklärung folgend, haben wir den Effekt noch anders gezeigt. Man kann einen Messingstab von etwa 1 m Länge und 1 cm Durchmesser, wie man ihn bei den Kundtschen Staubfiguren benutzt, durch Schlagen auf eine Endfläche in longitudinale Schwingungen versetzen. Verbindet man die Enden des Stabes mittels angelöteter Drähte mit dem Verstärker, so wird der Klang im Lautsprecher hörbar. Durch gewöhnliches Anreiben des Messingstabes erreicht man nichts, weil sein Querschnitt im Verhältnis zur Oberfläche relativ groß ist. Zu der einfachen Demonstration, daß sich Leitungselektronen durch Schallwellen zentrifugieren lassen, empfiehlt es sich daher, dünne Drähte zu verwenden.

Göttingen, II. Physikalisches Institut und Institut für angewandte Elektrizität der Universität, 10. März 1931.

Erweiterung des Unbestimmtheitsprinzips für die relativistische Quantentheorie.

Von **L. Landau** und **R. Peierls** in Zürich.

(Eingegangen am 3. März 1931.)

Durch Betrachtung der möglichen Meßmethoden wird gezeigt, daß alle in der Wellenmechanik auftretenden physikalischen Größen im relativistischen Gebiet im allgemeinen nicht mehr definierbar sind. Damit hängt das bekannte Versagen der wellenmechanischen Methoden in diesem Gebiet zusammen.

1. Einleitung. Bekanntlich führt die Anwendung der wellenmechanischen Methoden auf Probleme, bei denen die Lichtgeschwindigkeit nicht mehr als unendlich angesehen werden darf, zu sinnlosen Resultaten. Erstens treten in der relativistischen Gleichung von Dirac auch Zustände mit negativer Masse auf*. Diese Schwierigkeit beruht darauf, daß der Zusammenhang zwischen Impuls und Energie in der Relativitätstheorie quadratisch ist, und daher bei bestimmtem Impuls noch zwei Energiewerte möglich sind. Im Gegensatz zur klassischen ($h = 0$) Relativitätstheorie, wo wegen der stetigen Änderung aller Größen Übergänge zwischen beiden Arten von Zuständen nicht möglich sind, ist es in der Quantentheorie nicht möglich, diese Übergänge in sinnvoller Weise zu verbieten.

Zweitens wird die Rückwirkung des von einem geladenen Teilchen auf dieses hoffnungslos unendlich**.

Die bei der Feldquantelung auftretende unendliche Nullpunktsenergie des Strahlungsfeldes*** kann durch Einführung geeigneter Variablen beseitigt werden****, ihr Vorhandensein äußert sich aber doch noch darin, daß die Matrixelemente der Energiedichte unendlich werden, was mit der obigen Selbstenergieschwierigkeit aufs engste zusammenhängt†.

Dieses völlige Versagen der Theorie läßt vermuten, daß in diesem Gebiet die physikalischen Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der

---

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 610, 1927.
** W. Heisenberg u. W. Pauli, ZS. f. Phys. **56**, 1, 1929; **59**, 168, 1930.
*** P. Jordan u. W. Pauli, ZS. f. Phys. **47**, 51, 1928.
**** L. Landau u. R. Peierls, ZS. f. Phys. **62**, 188, 1930.
† Hierzu siehe auch: L. Rosenfeld, ZS. f. Phys. **65**, 589, 1930.

wellenmechanischen Methoden nicht mehr erfüllt sind. Die Untersuchung dieser Frage bildet das Ziel der vorliegenden Arbeit*.

2. *Der Begriff der Messung in der Wellenmechanik***. Der Sinn jeder physikalischen Theorie besteht darin, aus dem Resultat eines Experiments auf die Resultate späterer Experimente zu schließen. Dabei sind also die Beziehungen zwischen Messungen und den physikalischen Zuständen eines Systems von zweierlei Art: Erstens bestimmt eine Messung den Zustand, in dem sich das System *nach* ihrer Ausführung befindet, und zweitens untersucht sie den Zustand, der *vor* der Messung bestand. Im Gebiet der klassischen ($h = 0$) Mechanik ist diese Unterscheidung belanglos, da man die Zustände des Systems vor und nach der Messung als identisch betrachten kann.

In der Wellenmechanik steht die Sache jedoch wesentlich anders, da dort die Messung immer eine Änderung in dem Zustand des Systems mit sich bringt, die prinzipiell unbestimmbar ist. Könnte man aber von der Messung nichts anderes voraussetzen, so wäre die wellenmechanische Beschreibung noch keineswegs möglich und sinnvoll. Für diese muß man vielmehr noch von einer weiteren physikalischen Eigenschaft von Messungen Gebrauch machen, die gewöhnlich als die Wiederholbarkeit formuliert wird. Das heißt, daß man bei unmittelbarer Wiederholung derselben Messung mit Sicherheit dasselbe Resultat erhält. In dieser Form ist die Voraussetzung jedoch in den meisten Fällen physikalisch unrichtig, wie wir später genauer zeigen werden; sie ist auch in dieser scharfen Form für die Wellenmechanik gar nicht erforderlich. Wesentlich ist vielmehr nur, daß für jedes System *voraussagbare* Messungen existieren. Darunter verstehen wir Messungen, bei denen für jeden Wert des Meßresultats ein Zustand des Systems existiert, in dem diese Messung mit *Sicherheit* das betreffende Resultat ergibt. Wäre diese Voraussetzung nämlich nicht erfüllt, so ließe sich auch der Zustand, in dem das System nach einer Messung zurückbleibt, niemals durch eine ψ-Funktion beschreiben. Das kann man auf die folgende Weise einsehen: Wir können den Zustand von System und Meßapparat zusammen durch eine Wellenfunktion beschreiben, die vor der Messung in ein Produkt $\psi \cdot \varphi_0$ zerfällt. ψ ist hierbei die zunächst willkürliche Wellenfunktion des Systems, φ_0 die bekannte des Meßapparats. Nach der Wechsel-

* Die Ungenauigkeitsrelationen, auf denen unsere Schlüsse beruhen, stammen im wesentlichen aus Diskussionen in Kopenhagen. Der Standpunkt von Prof. Bohr zu ihnen wird in einer demnächst in der „Nature" erscheinenden Arbeit dargelegt werden.

** Dieser Abschnitt ist im wesentlichen ein Ausbau von Ideen, die N. Bohr in seinem Vortrag in Como (Die Naturwissensch. **16**, 245, 1928) ausgesprochen hat.

wirkung wird die Wellenfunktion im allgemeinen kein Produkt mehr sein. Zerlegen wir sie nach den Eigenfunktionen des Meßapparats in der Form $\sum \psi_n \varphi_n$, so beschreibt ψ_n den Zustand, in dem das System nach der Messung zurückbleibt. Im allgemeinen hängt die Form von ψ_n von der Form von ψ ab. Wollen wir auf Grund der Beobachtung des Meßapparats allein auf die Wellenfunktion des Systems schließen, so muß aber ψ_n bis auf einen konstanten Faktor von ψ unabhängig sein, d. h. $\psi_n = a_n u_n$, wobei u_n auf 1 normiert ist. Aus der Linearität der Wellengleichung folgt, daß a_n linear von ψ abhängt, d. h. in der Form $\int \psi v_n^* d\tau$ geschrieben werden kann, wobei v_n irgendeine von dem Messungsprozeß abhängige Funktion ist. $|a_n|^2$ ist dann die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Messung das n-te Resultat ergibt. Die Summe aller dieser Wahrscheinlichkeiten muß gleich 1 sein, d. h. $\sum |a_n|^2 = 1$, unabhängig von ψ (sobald nur ψ normiert ist):

$$\sum a_n a_n^* = \int \sum a_n \cdot v_n \cdot \psi^* d\tau.$$

Dieser Ausdruck soll also immer dann gleich 1 sein, wenn $\int \psi \psi^* d\tau = 1$, d. h. es muß

$$\sum a_n v_n = \psi$$

sein. (Die v_n bilden ein vollständiges Orthogonalsystem.) Hieraus folgt aber, daß die Messung voraussagbar ist, indem wir für ψ speziell eines der v_n wählen, wobei dann nur eines der a_n von Null verschieden ist. Die Wiederholbarkeit der Messung würde bedeuten, daß die v_n mit den u_n identisch sind, was aber im allgemeinen nicht erfüllt ist†.

Läßt sich aber die Wellenfunktion des Systems durch keine Messung bestimmen, so kann sie auch keinen physikalischen Sinn haben. Der Gebrauch von Wellenfunktionen wäre dann um nichts besser als der Gebrauch etwa des Bahnbegriffs im quantenmechanischen Gebiet. Die Existenz voraussagbarer Messungen ist somit eine absolut notwendige Voraussetzung der Wellenmechanik.

---

† Bei einer Messung, die in kurzer Zeit vor sich geht, können, wie man leicht nachweist, die u_n mit den v_n nur dann identisch sein, wenn der zugehörige Operator mit der Wechselwirkungsenergie zwischen System und Apparat vertauschbar ist. In der Wellenmechanik (d. h. bei Vernachlässigung der Relativität) ist diese Wechselwirkungsenergie immer eine Koordinatenfunktion. Die einzige Größe, bei der eine wiederholbare Messung möglich ist, ist also die Koordinate. Koordinatenmessungen haben in Wirklichkeit auch immer diese Eigenschaft. Man sieht auch, daß die u_n im allgemeinen gar nicht orthogonal zu sein brauchen, d. h. die Messung bringt im allgemeinen gar keinen „Operator auf Diagonalform". Auch dieser physikalische Umstand wird gewöhnlich bei der Darstellung der Transformationstheorie nicht bemerkt.

Daß die Voraussetzung der Wiederholbarkeit im allgemeinen unerfüllbar ist, sieht man besonders klar, wenn man die zu der Messung notwendige Zeit in Betracht zieht. Diese Zeit wird durch die Relation $\Delta E \Delta t > h$ begrenzt, die schon sehr oft aufgestellt, aber nur von Bohr* richtig interpretiert wurde. Diese Relation bedeutet evidenterweise *nicht*, daß die Energie nicht zu einer bestimmten Zeit genau bekannt sein kann (sonst hätte der Energiebegriff überhaupt keinen Sinn), sie bedeutet aber auch nicht, daß die Energie nicht innerhalb einer kurzen Zeit mit beliebiger Genauigkeit gemessen werden kann. Man muß vielmehr die Änderung berücksichtigen, die der Meßprozeß auch im Falle einer voraussagbaren Messung mit sich bringt, d. h. den Unterschied zwischen dem Meßresultat (v_n) und dem Zustand nach der Messung (u_n). Die Relation bedeutet dann, daß dieser Unterschied eine Energieunschärfe von der Größenordnung $h/\Delta t$ mit sich bringt, so daß also in der Zeit Δt keine Messung ausgeführt werden kann, für die die Energieunschärfe in diesen *beiden* Zuständen kleiner als $h/\Delta t$ ist.

Dies folgt aus der Betrachtung des zeitlichen Ablaufs des Wechselwirkungsprozesses. Die Methode der Variation der Konstanten zeigt, daß die Übergänge innerhalb kurzer Zeiten keineswegs nur zwischen solchen Zuständen vor sich gehen, die der Bedingung $E + \varepsilon = E' + \varepsilon'$ genügen. (E, E' Energie des Systems vor und nach dem Übergang, ε, ε' diejenigen des Apparats.) Erst nach längerer Zeit werden diese Zustände durch Resonanz bevorzugt, indem die entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten mit der Zeit stark anwachsen. Praktisch spielen nach der Zeit Δt nur solche Übergänge eine Rolle, für welche $|E + \varepsilon - E' - \varepsilon'| \sim \frac{h}{\Delta t}$ ist. Diese Tatsache widerspricht natürlich keineswegs der strengen Gültigkeit des Energiesatzes in der Wellenmechanik, sondern die Wechselwirkungsenergie zwischen System und Apparat ist eben um den betreffenden Betrag unbestimmt. Im günstigsten Falle, wo ε und ε' exakt bekannt sind, muß dann die Ungenauigkeit $\Delta (E - E') > \frac{h}{\Delta t}$ sein.

Diese Beziehung hat wichtige Folgen für die Impulsmessung. Jede Impulsmessung besteht darin, daß man den Körper mit einem anderen zusammenstoßen läßt. Bei der Messung einer Komponente des Impulses (am einfachsten zu realisieren durch Zusammenstoß mit einem ebenen Spiegel) ist der Impulssatz streng anzuwenden, der Energiesatz dagegen

* N. Bohr, l. c.

wegen der unbekannten Wechselwirkungsenergie nur bis auf $h/\Delta t$. Zur Bestimmung des Teilchenimpulses P haben wir also die Gleichungen

$$p + P - p' - P' = 0,$$
$$|\varepsilon + E - \varepsilon' - E'| \sim \frac{h}{\Delta t},$$

$p, p', \varepsilon, \varepsilon'$, d. h. die Bewegung des Meßapparats vor und nach dem Zusammenstoß, können als bekannt angesehen werden. Dann folgt $\Delta P = \Delta P'$, und wegen $\Delta E = v \Delta P$:

$$(v - v') \Delta P > \frac{h}{\Delta t}. \tag{1}$$

Mit jeder Impulsmessung ist somit eine *bestimmte* Impulsänderung (außer der die Meßgenauigkeit begrenzenden unbestimmten Änderung) notwendig verbunden*. Dieser Umstand ist zuerst von Bohr (l. c.) erkannt worden. Die Nichtwiederholbarkeit der Impulsmessung in kurzer Zeit kommt dabei besonders klar zum Vorschein. Impulsmessungen, die lange Zeit dauern, haben aber nur bei freien Teilchen überhaupt einen Sinn.

3. Impulsmessung im relativistischen Falle. Wir wollen nun von der Relativität, d. h. von der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit Gebrauch machen. Es existiert zwar noch keine widerspruchsfreie relativistische Quantentheorie, es ist aber klar, daß die durch die allgemeinen Prinzipien der Wellenmechanik gegebenen Grenzen der Meßgenauigkeit auch hier sicher nicht überschritten werden können.

Die Tragweite der eben abgeleiteten Relation für die Impulsmessung wird durch die Relativität bedeutend erhöht. In der nichtrelativistischen Theorie konnte man die bestimmte Geschwindigkeitsänderung beliebig groß machen und somit auch in kurzer Zeit den Impuls beliebig genau zu messen. Berücksichtigen wir aber, daß die Geschwindigkeit c nicht überschreiten kann, so ist $v - v'$ höchstens von der Größenordnung c, so daß nach (1) hier

$$\Delta P \Delta t > \frac{h}{c} \tag{2}$$

folgt.

Für den Zustand *nach* der Messung ist die Ungleichung (2) besonders leicht abzuleiten. Nimmt man nämlich an, daß vor der Messung der Ort

* Hierbei spielt es eine wesentliche Rolle, daß in der Natur nicht beliebige Hamiltonfunktionen realisiert werden können, sondern daß, wie oben erwähnt, die Wechselwirkungsfunktion immer eine Funktion der Koordinaten und daher mit dem Impuls unvertauschbar ist. Würde man die Form der Hamiltonfunktion beliebig wählen können, so könnte man den Impuls in beliebig kurzer Zeit ohne Geschwindigkeitsänderung genau messen, wie man trivialerweise daraus erkennt, daß dann Koordinate und Impuls gleichberechtigt sind.

des Teilchens bestimmt war, so hat man nach Ablauf einer Zeit Δt wegen der endlichen Grenzgeschwindigkeit noch immer eine Kenntnis des Ortes mit der Genauigkeit $c\Delta t$. Wäre nach Ablauf dieser Zeit der Impuls genauer als nach (2) bestimmt, so käme ein Widerspruch zu $\Delta P \Delta q > h$.

Wegen (2) hat der Impulsbegriff nur innerhalb langer Zeiten einen scharfen Sinn. In Fällen, wo sich der Impuls innerhalb dieser Zeiten schon merklich ändert, wird somit die Einführung eines Impulsbegriffs völlig sinnlos.

Bei der Impulsmessung an einem geladenen Körper tritt zu der obigen Ungenauigkeit noch eine weitere Störung der Messung dadurch hinzu, daß der Körper bei der notwendigen endlichen Geschwindigkeitsänderung Strahlung aussenden wird. Wir beschränken uns dabei auf den Fall, daß die Geschwindigkeit des Körpers vor der Messung sicher klein gegen c ist. In diesem Falle ist es günstig, die Messung so einzurichten, daß auch nach der Messung die Geschwindigkeit noch wesentlich kleiner als c ist. Nähert man die Geschwindigkeit nämlich c, so gewinnt man nur sehr wenig in der Relation (1), verliert aber sehr viel an Genauigkeit durch die Ausstrahlung. In diesem Falle darf man also mit der nichtrelativistischen Formel für die Strahlungsdämpfung rechnen. Die ausgestrahlte Energie ist dann

$$\frac{e^2}{c^3}\int \dot{v}^2\, dt$$

(e Ladung des Körpers). Diese Ausstrahlung hat offenbar ihren kleinsten Wert bei gleichförmiger Beschleunigung, also $\dot{v} = \dfrac{v' - v}{\Delta t}$, so daß die ausgestrahlte Energie mindestens gleich

$$\frac{e^2}{c^3}\,\frac{(v'-v)^2}{\Delta t}$$

wird. Diese unbestimmte Energieänderung haben wir bei der Energiebilanz noch zu berücksichtigen und daher entsteht für den Impuls noch die neue Ungenauigkeit:

$$(v'-v)\,\Delta P > \frac{e^2}{c^3}\,\frac{(v'-v)^2}{\Delta t}$$

oder

$$\Delta p\,\Delta t > \frac{e^2}{c^3}\,(v'-v). \tag{3}$$

Für Elektronen besagt diese Ungleichung nichts Neues, da sogar im ungünstigsten Falle, wo $v - v' \sim c$ ist, aus ihr nur $\Delta p \Delta t > e^2/c^2$ folgt, was wegen $e^2 < hc$ schwächer als (2) ist. Für makroskopische Körper

spielt die Relation aber eine Rolle. Wir erhalten aus ihr durch Multiplikation mit (1)

$$\Delta p \Delta t > \frac{h}{c}\sqrt{\frac{e^2}{hc}}. \tag{4}$$

In dieser Form werden wir die Relation später gebrauchen. Ungleichung (4) gilt natürlich unabhängig von der Methode, die man zur Messung benutzt, insbesondere auch dann, wenn die Messung gerade mit Hilfe der Ladung des Körpers geschieht, wie im Falle des Comptoneffekts. Auch in diesem Falle existiert nämlich außer der Comptonstreustrahlung, die man bei der Messung benutzt, noch eine weitere, unkontrollierbare Strahlung, die der oben diskutierten entspricht, und die sich ergibt, wenn man in der Störungsrechnung für die Wechselwirkung zwischen der Strahlung und dem Teilchen höhere Näherungen berücksichtigt*. (Beim gewöhnlichen Comptoneffekt an Elektronen spielt dieser Effekt wegen der Kleinheit von e^2/hc keine Rolle.)

4. Feldmessung. Die einfachste Methode, ein elektrisches Feld zu messen, besteht darin, daß man die Beschleunigung eines geladenen Probekörpers beobachtet. Um nicht durch magnetische Felder gestört zu werden, benutzen wir einen Körper mit sehr großer Masse und sehr kleiner Geschwindigkeit. Der Impuls des Körpers vor der Messung sei bekannt, den Impuls nachher messen wir wieder mit der Genauigkeit Δp. Daraus können wir einen Rückschluß auf die elektrische Feldstärke mit der Genauigkeit

$$e \Delta \mathfrak{E} \Delta t > \Delta p \tag{5}$$

ziehen. Außerdem muß aber bei der Impulsmessung die Bedingung (4) erfüllt sein. Aus (4) und (5) folgt durch Multiplikation:

$$\Delta \mathfrak{E} > \frac{\sqrt{hc}}{(c\Delta t)^2}. \tag{6}$$

Für die magnetische Feldstärke erhält man durch die Betrachtung der Bewegung einer Magnetnadel leicht dasselbe Resultat:

$$\Delta \mathfrak{H} > \frac{\sqrt{hc}}{(c\Delta t)^2}. \tag{6a}$$

Wollen wir elektrische und magnetische Feldstärke zugleich messen, so haben wir außer den bisher diskutierten Umständen noch den Einfluß des vom geladenen Körper erzeugten Magnetfeldes auf die Nadel zu berücksichtigen, und umgekehrt. Dieses Magnetfeld ist aber von der Größenordnung

$$\Delta \mathfrak{H} > \frac{e}{(\Delta l)^2} \cdot \frac{v'}{c}. \tag{7}$$

* W. Pauli, ZS. f. Phys. **18**, 272, 1923.

(Δl Abstand zwischen Probekörper und Nadel). Multiplizieren wir diese Ungleichung mit (5) und (1), so folgt ($v = 0$)

$$\Delta \mathfrak{E} \Delta \mathfrak{H} > \frac{hc}{(c\Delta t)^2} \cdot \frac{1}{(\Delta l)^2}. \tag{6b}$$

Diese Bedingung unterscheidet sich von dem Produkt von (6) und (6a) dadurch, daß im Nenner teilweise $c\Delta t$ durch Δl ersetzt ist.

Aus (6), (6a) und (6b) folgt, daß bei $\Delta t = \infty$ die Messung beliebig genau gemacht werden kann, und zwar von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ zugleich. Statische Felder können somit im klassischen Sinne vollständig definiert werden*

Bei Wellenfeldern (d. h. solchen Feldern, die von den felderzeugenden Körpern weiter als $c/\nu = \lambda$ entfernt sind) genügt es, (6) und (6a) zu benutzen, denn wegen der Kopplung von räumlichem und zeitlichem Verlauf erfährt man gar nichts mehr über das Feld, wenn man bei festem Δt die Ausdehnung des Meßgebiets kleiner als $c\Delta t$ macht. Somit stören sich auch hier die Messungen von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ nicht gegenseitig, und soweit die Feldstärken im Rahmen von (6) und (6a) überhaupt meßbar sind, sind sie auch gleichzeitig meßbar. Soweit sich also Feldstärken überhaupt definieren lassen, genügen sie der klassischen Theorie. Im quantenmechanischen Gebiet sind dagegen die Feldstärken gar keine meßbaren Größen**.

5. Messungen an Lichtquanten. Wir wollen nun zeigen, daß in einem Strahlungsfeld in kurzer Zeit keine Messungen mit Sicherheit möglich sind, d. h. keine solchen Messungen, bei denen man aus jedem möglichen Meßresultat Schlüsse auf den Zustand des Systems ziehen kann. (Wir sehen also von solchen Messungen ab, wie z. B. eine Ortsmessung mit Hilfe eines Zusammenstoßes, der innerhalb der Beobachtungsdauer nicht mit der Wahrscheinlichkeit 1 erfolgt, so daß man daraus, daß der Meßkörper abgelenkt wird, zwar schließen kann, daß der zu messende Körper sich an der betreffenden Stelle befand, aber daraus, daß er nicht abgelenkt wurde, gar nichts schließen kann.) Die zur Messung notwendige Zeit hängt von dem Zustand des Systems ab. Wenn die Energie des Strahlungsfeldes ungefähr bestimmt und gleich E ist, so ist diese Zeit, wie wir zeigen wollen, größer als h/E. Da das Feld aus Lichtquanten besteht, kann die größte bei der Fourierzerlegung des Feldes auftretende Frequenz höchstens E/h sein, wenn wir also Messungen in Zeiten ausführen, die klein gegen h/E

* Den Hinweis auf diesen Sachverhalt und überhaupt auf die wesentliche Rolle der Zeit verdanken wir Herrn Prof. N. Bohr.

** Die von Jordan und Fock (ZS. f. Phys. **66**, 206, 1930) für die Feldmessung mit einem Elektron gefundene Ungenauigkeit ist größer als (6) und beweist daher nur, daß ein Elektron ein ungeeignetes Mittel zur Feldmessung ist.

sind, so befinden wir uns innerhalb der Schwingungsdauer, die Feldstärke darf somit während der Messung als konstant angesehen werden. Alle Messungen in so kurzen Zeiten sind daher Feldmessungen und unterliegen der Ungenauigkeit (6). Damit also überhaupt ein Effekt nachweisbar ist, muß die Feldstärke wesentlich größer als $\frac{\sqrt{hc}}{(c\Delta t)^2}$ sein. Andererseits ist aber die kleinste vorkommende Wellenlänge hc/E und folglich muß die Feldstärke, sofern sie an einem Punkte von Null verschieden ist, in einem ganzen Bereich von mindestens dieser Ausdehnung von Null verschieden sein. Folglich muß die gesamte Feldenergie mindestens von der Ordnung $E > \mathfrak{E}^2\left(\frac{hc}{E}\right)^3 > \frac{(hc)^4}{E^3(c\Delta t)^4}$ sein, d. h.

$$\Delta t > \frac{h}{E}, \tag{8}$$

im Widerspruch zur Voraussetzung. Messungen, die der Relation (8) widersprechen, sind also unmöglich.

Dieses Resultat gilt insbesondere natürlich auch dann, wenn das Strahlungsfeld aus einem einzigen Lichtquant besteht. Innerhalb der durch (8) bestimmten Zeit kann man also ein Lichtquant auf keine Weise nachweisen, insbesondere also auch seinen Ort nicht mit irgendeiner Genauigkeit bestimmen. Bei einer Ortsmessung wird also der Zeitpunkt, auf den sich der gemessene Ort bezieht, um mehr als h/E unbestimmt sein. Will man aber die Ortsmessung zur Untersuchung eines Zustandes benutzen, wie dies im zweiten Abschnitt diskutiert wurde, so interessiert man sich für den Ort zu einem Zeitpunkt, bis zu welchem der zu untersuchende Zustand (d. h. der Zustand, dessen Energie von der Größenordnung E war) bestand. Aus der Ortsmessung kann man auf eine derartige Größe höchstens mit der Ungenauigkeit $\Delta q > hc/E$ schließen.

Man könnte noch daran denken, die Genauigkeit zu erhöhen, indem man gleichzeitig mit der Ortsmessung eine Impulsmessung vornimmt (natürlich innerhalb der durch $\Delta p \Delta q > h$ gegebenen Grenzen) und daraus zurückzuschließen sucht, wie weit und in welcher Richtung das Lichtquant inzwischen gelaufen ist. Die nähere Untersuchung zeigt aber, daß man auch auf diesem Wege zu keiner höheren Genauigkeit als hc/E kommen kann. In jedem Zustand hat es also nur Sinn, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Lichtquants für Gebiete anzugeben, die groß gegen die Wellenlänge sind. Vom Ort des Lichtquants kann man also sinnvollerweise nur im Rahmen der geometrischen Optik reden.

Wenn sich die Zahl der Lichtquanten innerhalb der Schwingungsdauer merklich ändert, so verliert der Begriff der Lichtquanten überhaupt seinen Sinn.

6. Messungen an materiellen Teilchen. Wir wollen nun die entsprechenden Relationen für materielle Teilchen untersuchen. (Wir reden dabei immer von Elektronen, aber natürlich gelten die Überlegungen für jede Art von materiellen Teilchen.) Am besten lassen sich solche Teilchen mit Hilfe von Stoßprozessen, etwa mit dem Comptoneffekt, nachweisen. Dabei weisen wir also die Anwesenheit des Elektrons dadurch nach, daß wir zwei Impulsmessungen an dem Lichtquant vornehmen und an der Impulsänderung sehen, daß inzwischen ein Zusammenstoß stattgefunden hat. Dabei hängt der Verlauf des Prozesses aber wesentlich davon ab, wie groß das Zeitintervall zwischen den beiden Messungen ist. In langen Zeiten bekommt man den Comptoneffekt, d. h. der Impuls des Lichtquants ändert sich entweder gar nicht oder um einen durch die Anfangsimpulse bestimmten Betrag, den man durch Verwendung sehr harten Lichts beliebig groß machen kann. In sehr kurzen Zeiten können jedoch beliebige Impulsänderungen stattfinden, wobei nur der Impulssatz gewahrt bleiben muß, die Summe der Energien von Elektron und Lichtquant jedoch nur bis auf $h/\Delta t$ erhalten zu bleiben braucht, wie im zweiten Abschnitt ausgeführt wurde. Dabei liegt aber, aus den gleichen Gründen wie bei Messungen an Lichtquanten, die überwiegende Wahrscheinlichkeit bei kleinen Impulsänderungen. Eine elementare Rechnung zeigt, daß das zweite Verhalten dann beginnt, wenn das Zeitintervall nicht mehr groß gegen h/E wird, wo E die Energie ist, die das Elektron vor der Messung ungefähr hatte.

Will man also die Dauer des Meßprozesses kürzer als h/E machen, so ändert sich der Impuls des Lichtquants (und daher auch der des Elektrons) um beliebige Beträge. Man kann also daraus, daß keine meßbare Impulsänderung stattgefunden hat, nicht schließen, daß überhaupt kein Zusammenstoß geschehen ist. Physikalisch bedeutet dies, daß die Messung des Lichtquantenimpulses den Anfangszustand des Elektrons zerstört. Man kann aber nicht erreichen, daß man das Elektron schon mit der Wahrscheinlichkeit l bei der ersten Messung findet, denn wenn es sich vor der Messung in einem Volumen von der Dimension δq befand, so braucht man eine Zeit $\delta q/c$, bis man sicher sein kann, daß das Licht das Elektron erreicht hat. Da $\frac{\delta q}{c} > \frac{h}{c\delta p} > \frac{h}{cp} > \frac{h}{E}$ ist, müßten wir also viele Messungen ausführen, bevor wir das Elektron nachweisen können, und haben also

seinen Zustand, bevor wir es finden, schon völlig zerstört. Messungen in Zeiten, die nicht größer als h/E sind, sind also nicht brauchbar.

Wir fragen nun wieder danach, wie genau man aus dieser Messung auf den Ort des Elektrons für einen Zeitpunkt schließen kann, bis zu welchem es noch den alten Zustand hatte. Für diesen Rückschluß darf man natürlich nur diejenigen Kenntnisse über die Geschwindigkeit benutzen, die mit der Ortsmessung verträglich sind. (Nicht etwa die Geschwindigkeit, die es in dem Zustand vor der Messung hatte.) Macht man eine exakte Ortsmessung, so erhält man daraus keine Kenntnisse über die Geschwindigkeit, die also bis auf c unbestimmt bleibt. Der Rückschluß auf die Koordinate läßt sich also hier nur mit dem Fehler $\Delta q > hc/E$ machen. Elementare Betrachtungen zeigen, daß man keine höhere Genauigkeit bekommen kann, wenn man Impuls und Koordinate gleichzeitig mit irgendwelchen (mit $\Delta p \Delta q > h$ verträglichen) Genauigkeiten mißt.

$$\Delta q > \frac{hc}{E} \tag{9}$$

stellt also die Grenze dar, bis zu der der Ort des Elektrons sinnvoll definiert werden kann. Ist insbesondere die Geschwindigkeit des Elektrons nicht sehr nahe zu c, so wird dies

$$\Delta q > \frac{h}{mc}. \tag{10a}$$

Wie aus der Ableitung von (10a) hervorgeht, gilt es nur für nicht zu schnell bewegte Elektronen. Die in der Literatur häufig vorkommende Behauptung, daß h/mc eine allgemeine Grenze für die Genauigkeit von Ortsmessungen bedeutet, beruht auf fehlerhaften Überlegungen.

Bei oberflächlicher Betrachtung könnte man an der relativistischen Invarianz der sämtlichen oben abgeleiteten Ungenauigkeitsrelationen zweifeln. In Wirklichkeit kann natürlich kein Widerspruch mit der Relativität vorhanden sein, da diese bei der Ableitung dauernd berücksichtigt worden ist. Die Erklärung liegt darin, daß die Ungleichungen selbst sich keineswegs in relativistisch invarianter Weise zu transformieren brauchen, da die günstigst möglichen Messungen einer Größe keineswegs mehr günstigst mögliche zu sein brauchen, wenn man sie von einem bewegten Koordinatensystem aus betrachtet. Man muß deswegen nur fordern, daß die Grenze der Genauigkeit nicht überschritten wird, wenn man eine solche Messung von einem bewegten Koordinatensystem aus betrachtet. Diese Forderung ist natürlich auch erfüllt.

Besonders vorsichtig muß man in dieser Hinsicht mit den Ortsmessungen sein. Hier ist nämlich die Fragestellung selbst nicht relativistisch invariant,

sondern zeichnet eine Zeitachse aus, da man nach der Koordinate in dem *Zeitmoment* fragt, bis zu welchem der ungestörte Zustand bestand.

7. Mathematisches Versagen der wellenmechanischen Methoden. Die oben festgestellte Unmeßbarkeit aller wellenmechanischen Größen kommt natürlich auch in dem Formalismus zum Ausdruck, den man erhält, wenn man versucht, die wellenmechanischen Methoden auf den relativistischen Fall anzuwenden.

Die fundamentalste Größe der Theorie ist dabei immer, sowohl für Elektronen als für Lichtquanten, der Impuls, was wohl damit zusammenhängt, daß der Impuls, wenn er zeitlich konstant bleibt, noch beliebig genau definiert werden kann, wobei man allerdings sehr lange Zeiten zu seiner Messung braucht. Dieser letzte Umstand kommt in dem wellenmechanischen Formalismus natürlich nicht zum Ausdruck, was zur Folge hat, daß die Aussagen der Theorie über kurze Zeiten sinnlos werden.

Die Unmeßbarkeit des Ortes dagegen kommt in dem Formalismus unmittelbar zum Ausdruck. Bei dem Elektron liegt dies daran, daß die Diracsche Gleichung auch die physikalisch sinnlosen Lösungen mit negativer Energie zuläßt. Als Resultat einer Messung kann natürlich in Wirklichkeit nur eine Wellenfunktion entstehen, die nur aus Zuständen mit positiver Energie aufgebaut ist. Aus solchen Zuständen kann man aber nicht jedes beliebige Wellenpaket aufbauen. Man sieht leicht ein, daß die Dimensionen eines Wellenpaketes im allgemeinen die Größe h/mc nicht unterschreiten können. Es gibt zwar spezielle Wellenpakete, die kleiner sind (und zwar solche, deren Schwerpunkt fast mit Lichtgeschwindigkeit läuft*), aber die entsprechenden Wellenfunktionen bilden kein vollständiges System, und man kann den Zustand vor der Messung im allgemeinen nicht nach ihnen entwickeln. Dies entspricht dem früher festgestellten Umstand, daß man in kurzen Zeiten zwar zuweilen zufällig eine Feststellung des Ortes bekommen, aber nicht eine Messung mit Sicherheit ausführen kann.

Noch extremer liegen die Verhältnisse bei Lichtquanten insofern, als sich dort schon mathematisch kein Ausdruck für die Wahrscheinlichkeitsdichte angeben läßt. Man erkennt dies daraus, daß die Wellenfunktion für ein Lichtquant wegen der Polarisationseigenschaften ein Tensor zweiten Ranges sein muß**. Wahrscheinlichkeitsdichte und -strom müssen dagegen einen Vierervektor bilden, und da sie quadratisch aus der Wellenfunktion gebildet werden, ist dies unmöglich. In der geometrischen Optik besteht natürlich die Möglichkeit, Wellenpakete zu bauen, bei denen alle Wirkungen

* Den Hinweis auf diesen Umstand verdanken wir Herrn Prof. O. Klein.
** L. Landau u. R. Peierls, ZS. f. Phys. **62**, 188, 1930.

außerhalb eines gewissen Bereichs verschwinden. Aber auch hier bilden diese Wellenfunktionen kein vollständiges System.

Die Unmeßbarkeit der Feldstärke drückt sich darin aus, daß im leeren Raum (keine Lichtquanten) der Operator der Feldstärke* keineswegs den Wert Null hat, sondern daß sogar der Erwartungswert des Quadrats der Feldstärke in diesem Falle unendlich wird. Das hängt damit zusammen, daß die Relation (6) für $\Delta t = 0$ eine unendliche Unbestimmtheit der Feldstärke ergibt.

8. Schlußfolgerungen. Wir haben gesehen, daß für die fundamentalen Größen der Wellenmechanik keine voraussagbaren Messungen mehr existieren können (außer wenn diese Größen zeitlich konstant sind, wobei man aber auch für eine exakt voraussagbare Messung unendlich lange Zeit braucht). Es kann natürlich nicht formal bewiesen werden, daß nicht in der Natur spezielle komplizierte Größen existieren, für die voraussagbare Messungen möglich sind, doch erübrigt sich wohl die Diskussion einer solchen Vermutung. Die im zweiten Abschnitt als notwendig erwiesenen Voraussetzungen der Wellenmechanik sind also im relativistischen Gebiet nicht erfüllt und die Anwendung der wellenmechanischen Methoden auf dieses Gebiet eine Überspannung ihrer Tragweite. Man darf sich daher nicht wundern, wenn der Formalismus zu allerlei Unendlichkeiten führt, im Gegenteil, es wäre sogar wunderbar, wenn er irgendeine Ähnlichkeit mit der Wirklichkeit hätte.

Die Anwendbarkeit der Wellenmechanik ist auf solche Prozesse beschränkt, wo der Zustand des Systems hinreichend langsam veränderlich ist. In Fällen, wo die gewöhnliche Schrödingergleichung anwendbar ist, ist dies natürlich immer erfüllt. Für die Strahlung allein ist die Wellenmechanik nie sinnvoll, weil der Grenzwert $c = \infty$ dort keinen Sinn hat.

In der richtigen relativistischen Quantentheorie, die noch nicht existiert, wird es also keine physikalischen Größen und keine Messungen im Sinne der Wellenmechanik geben. Man kann aber natürlich das System in Wechselwirkung mit irgendeinem Apparat bringen und fragen, was der Apparat dann tut. Die Theorie wird eine Wahrscheinlichkeit für das Resultat dieses Experiments liefern. Diese kann aber nicht als Wahrscheinlichkeit für einen Parameter des untersuchten Systems interpretiert werden, denn man kann es auf keine Weise erreichen, daß die Wahrscheinlichkeit für ein bestimmtes Resultat gleich 1 und für alle

* W. Heisenberg u. W. Pauli, ZS. f. Phys. **56**, 1, 1929; **59**, 168, 1930, sowie L. Landau u. R. Peierls, l. c.

übrigen Null wird. Außerdem wird es prinzipiell nicht möglich sein, die Zeitdauer eines solchen Experiments beliebig klein zu machen.

Diese Auffassung findet ihre Bekräftigung in der bekannten Tatsache, daß die β-Spektren der radioaktiven Kerne kontinuierlich sind, obwohl die gleiche Lebensdauer vermuten läßt, daß die Kerne sich nicht in verschiedenen Zuständen befinden. Hätten nämlich alle β-Teilchen dieselbe Energie, so könnte man den Vorgang als eine voraussagbare Messung betrachten.

Für die Wellenmechanik bedeutete diese Tatsache eine unüberwindliche Schwierigkeit, weil sie es, wie Bohr betont hat, wahrscheinlich macht, daß der Energiesatz für Kernelektronen nicht gilt. Andererseits ist der Energiesatz mit den Grundlagen der Wellenmechanik untrennbar verbunden. In der relativistischen Quantentheorie braucht aber der Energiebegriff, wie aus dem obigen hervorgeht, nicht auf mechanische Weise definierbar zu sein. Sie ist natürlich in gewissem Sinne durch die Gesamtmasse des Kernes definierbar, weil ja der Kern in seiner Bewegung als Ganzes der Wellenmechanik genügt. Das bedeutet aber noch keine voraussagbare Messung von Größen, die mit dem inneren Zustand des Kernes zusammenhängen.

Falls der Energiesatz nicht gilt, so wird sich bei radioaktiven Prozessen die Masse des Gesamtsystems natürlich ändern. Diese Änderung wird sich aber wohl nicht zeitlich verfolgen lassen, da man die Masse nicht in beliebig kurzer Zeit messen kann. Betrachtet man nämlich den Vorgang der Messung der Masse in ähnlicher Weise wie im Abschnitt 3, so findet man für die zur Messung notwendige Zeit:

$$\Delta m \Delta t > \frac{h}{c^2}.$$

Das Gesagte steht nicht damit im Widerspruch, daß die Spektren der Protonen und α-Teilchen diskret sind. Diese Teilchen genügen eben selbst im Kern wegen ihrer großen Masse (kleine Geschwindigkeit) nach der Wellenmechanik in etwa der Weise, wie die Atomkerne in einem Molekül sich noch weitgehend klassisch beschreiben lassen, obwohl sie in starker Wechselwirkung mit den Elektronen stehen, für die die klassische Mechanik bereits völlig versagt.

Der eine der Verfasser (Landau) möchte der Rockefeller Foundation für die Möglichkeit, in Kopenhagen und Zürich zu arbeiten, seinen Dank aussprechen.

Zürich, Physik. Institut der Eidgen. Techn. Hochschule, Jan. 1931.

Zur Prüfung der Hyperfeinstrukturtheorie.

Von **John Wulff*** zurzeit in Tübingen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. März 1931.)

Die beobachtete Hyperfeinstruktur der beiden Dublettniveaus des Thalliumgrundzustands stimmt nicht mit den theoretischen Erwartungen überein. Die Aufspaltung des $^2P_{1^1/_2}$-Niveaus sollte $^2/_5$ der Aufspaltung des $^2P_{1/_2}$-Niveaus betragen. Frühere Messungen der Linie λ 3775 ergaben für die Aufspaltung des letzten Niveaus 0,727 cm^{-1}. Die in dieser Arbeit zu besprechenden Messungen der Linie λ 5349 zeigen, daß das erstgenannte Niveau eine mit dem Gitter unauflösbare kleine Aufspaltung, etwa 0,040 cm^{-1}, also ungefähr ein Siebtel des theoretischen Wertes hat. Zeemaneffektmessungen bestätigen dies Ergebnis.

Nach der Theorie der Hyperfeinstruktur wird die Wechselwirkungsenergie zwischen einem Kernmoment I und einem Moment j eines äußeren Elektrons dargestellt durch

$$W = A\,(j)\,Ij\cos\,(Ij). \tag{1}$$

Wenn kein starkes äußeres Magnetfeld vorhanden ist, kann man sagen, daß

$$W = {}^1/_2\,A\,(j)\,\{F\,(F+1) - I\,(I+1) - j\,(j+1)\}. \tag{2}$$

Das Totalmoment, die Resultante von I und j, wird mit F bezeichnet, der Faktor $A\,(j)$ beherrscht die Absolutgröße der Aufspaltung. Formel (2) besagt, daß die Hyperfeinaufspaltungen der Intervallregel genügen, $A\,(j)$ ist der Proportionalitätsfaktor.

Für den Fall eines einzelnen äußeren Elektrons, also in Dublettspektren, besteht nach der Theorie eine Beziehung zwischen den Werten von $A\,(j)$ für die beiden Niveaus eines selben Dubletts**. Danach ist

$$A\,(j) = a\,\frac{l\,(l+1)}{j\,(j+1)}, \tag{3}$$

wobei a für die beiden Niveaus des Dubletts denselben Wert haben soll. Für einen wasserstoffähnlichen Fall läßt sich a streng berechnen, und man findet

$$a = \frac{R\alpha^2 z^3}{n^3\,l\,(l+{}^1/_2)\,(l+1)}\,g\,(I). \tag{4}$$

Die gebrauchten Buchstaben haben die übliche Bedeutung; $g\,(I)$ hat, um besonders darauf hinzuweisen, hier den Landéschen $g\,(I)$-Wert für den

---

* National Research Fellow.

** E. Fermi, ZS. f. Phys. **60**, 320, 1930. Auch H. Casimir, zitiert in L. Pauling u. S. Goudsmit, Structure of Line Spectra S. 225.

Kernmagnetismus. Weil das magnetische Moment des Kernes von Protonen herrühren soll, erwartet man, daß $g(I)$ von der Größenordnung $^1/_{2000}$ sein wird, in guter Übereinstimmung mit den Absolutgrößen der bekannten Hyperfeinstrukturen.

Für den uns interessierenden Fall des Grundzustands im Thalliumspektrum ist $l = 1$ und $j = {}^1/_2$ für den unteren, $j = 1^1/_2$ für den oberen Dublettzustand; dies ist der $6\,p\,{}^2P$-Zustand. Formel (3) ergibt

$$\left.\begin{aligned} {}^2P_{1^1/_2}&: A\,(1^1/_2) = {}^8/_{15}\,a, \\ {}^2P_{1/_2}&: A\,({}^1/_2) = {}^8/_3\,a. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Die Hyperfeinstruktur der Linie 3775 wurde von Schüler und Brück* einwandfrei gedeutet, indem sie zeigten, daß das Kernmoment I des Thallium $^1/_2$ Quanteneinheit ist. Jedes Niveau spaltet sich in zwei auf, eins mit $F = j + {}^1/_2$, das andere mit $F = j - {}^1/_2$. Wenn wir Formeln (2) und (5) kombinieren, so finden wir für die Totalaufspaltung der Hyperfeinstruktur des Grunddubletts

$$\left.\begin{aligned} {}^2P_{1^1/_2}&: \Delta\nu\,(1^1/_2) = {}^{16}/_{15}\,a, \\ {}^2P_{1/_2}&: \Delta\nu\,({}^1/_2) = {}^8/_3\,a. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Casimir** hat bemerkt, daß (6) nur eine erste Annäherung bedeutet, und daß man manchmal große Abweichungen erwarten muß. Für unseren Fall sind die Korrektionen zweiter Ordnung jedoch nur klein, und zwar wird man $\Delta\nu\,(1^1/_2)$ um etwa 5% kleiner, $\Delta\nu\,({}^1/_2)$ um ebensoviel größer, erwarten.

Die unten zu diskutierenden Messungen stehen gar nicht in Übereinstimmung mit diesen Erwartungen. Es ergibt sich aus den experimentellen Daten

$$\left.\begin{aligned} {}^2P_{1^1/_2}&: \Delta\nu\,(1^1/_2) = 0{,}04 \pm 01\ \mathrm{cm}^{-1}, \\ {}^2P_{1/_2}&: \Delta\nu\,({}^1/_2) = 0{,}727 \pm 005\ \mathrm{cm}^{-1}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Man sieht, daß die Aufspaltung von ${}^2P_{1^1/_2}$ etwa um das Siebenfache zu klein ist.

Experimentelles. Die Aufnahmen sind mit der großen Tübinger*** Konkavgitteraufstellung (6,3 m Radius), einem fest montierten Weissschen Magnet und einer in diesen eingebauten Vakuumbogenlampe gemacht. Ferner wurden Entladungsröhren verschiedener Typen für die feldlosen Aufnahmen verwandt. Agfa-Andresa sowie Herzog-Orthoisoduxplatten

* H. Schüler u. H. Brück, ZS. f. Phys. **55**, 578, 1929.
** H. Casimir, Phys. Rev., im Druck.
*** Wien-Harms, Handb. d. Experimentalphys., Bd. XXII, S. 50.

gaben eine genügende Grünempfindlichkeit. Wegen der außerordentlichen Intensität der Linie erhielt man schon bei 10 bis 30 Minuten Belichtungsdauer gute feldlose Aufnahmen und bei 60 Minuten magnetische Aufnahmen. Diese kurze Belichtungsdauer ist besonders günstig, da die Lage der hineinphotographierten feldlosen Linie gegen den Zeemantypus bei einer mehrstündigen Aufnahme durch Temperaturschwankungen beeinflußt werden kann*. Dazu ist noch zu bemerken, daß während der Aufnahme an verschiedenen Stellen des Gitterraums ausgeführte Messungen eine völlige Temperaturkonstanz feststellten. Es wurden Aufnahmen in zweiter, dritter und vierter Ordnung des Gitters gemacht, wobei sich die dritte als die geeignetste herausstellte.

Die Messung der Platten geschah mit einem Zeissschen Komparator. Die relativen Intensitäten, sowie die Lage der Komponenten wurden mit im Münchner Physikalischen Institut aufgenommenen Photometerkurven kontrolliert. Die Vergrößerung des dortigen Registrierphotometers beträgt 40 : 1. Die Feldmessung wurde mittels Zeemantypus der Cd-Linie 4678, die gleichzeitig aufgenommen ist, ausgeführt**.

Vorbedingung der Analyse ist sichere Vermeidung von Selbstumkehr der Linie. Letztere tritt häufig im Tl-Spektrum auf, sogar mit Elektrodenlegierungen, deren Tl-Inhalt nicht mehr als 3% Tl beträgt. Nach mehrfachen Versuchen stellte sich heraus, daß eine Bi-Legierung von 0,1% Tl Inhalt und 0,1% Cd allen Anforderungen genügte. Nachdem diese Legierungen auf Manganinstreifen aufgelötet waren, wurden sie durch sorgfältige Wärmebehandlung homogenisiert, um etwa vorhandene Tl-Segregationen zu verteilen. Doch ist bei einer solchen Legierung Umkehr nicht ausgeschlossen, da das Endniveau der Linie metastabil ist; allerdings ist dieses so hoch, nämlich 8000 cm^{-1} über dem Grundzustand, daß die Möglichkeit einer Umkehr bei guter Kontrolle des Bogens viel geringer ist als bei Tl λ 2768 und λ 3775.

Die bisher in der Literatur häufig vorgekommenen Angaben über diese Linie legen einen Vergleich mit unseren Ergebnissen nahe. Nach Fig. 1a, die Michelsons** mit dem Stufengitter erzielte Resultate darstellt, ist man geneigt, zu sagen, daß die Komponenten 3 und 4 nicht reell

---

* E. Back u. J. Wulff, ZS. f. Phys. **66**, 33, 1930.

** J. Barnes, Phil. Mag. (6) **7**, 485, 1904; Michelson u. Perot u. Fabry sind ebenfalls hier zitiert. Leider stehen uns nur die bei den verschiedenen Autoren differierenden Angaben über die Michelsonschen Arbeiten zur Verfügung. Eine dieser Angaben ist durch neuere Messungen von Schüler (priv. Mitteilung) bestätigt. Nach dieser hat die Linie folgendes Bild: 0 ($I = 1$), 0,055 ($I = 2$), 0,333 ($I = 3$), 0,062 ($I = 6$) cm^{-1}.

sind, da sie sonst überall fehlen. Auf der Aufnahme von Perot und Fabry in *b**, die mit Etalon und Entladungsrohr gemacht worden ist, sehen wir die bei uns schwächere Komponente in (*E*) doppelt vorhanden. Die von Barnes* mit Lummerplatte gemachte Aufnahme in *c* zeigt eine Vergrößerung des Abstandes zwischen diesen beiden Komponenten. Bei der Bogenaufnahme von Mohler** in *d* ist die Lage dieselbe, doch die Intensität umgekehrt, entgegengesetzt der von Barnes gefundenen. Es ist zu beachten, daß hier der Bogen unter 1 Atm. Druck erzeugt ist. Nach Nutting*** ist die Linie auch zweifach bei minimaler Bogenstärke, wie beim Verfasser. Bei maximaler Bogenstärke dagegen erhält Nutting eine in *e* wiedergegebene Aufspaltung, die Umkehrung stark vermuten läßt. Janicki**** findet im Bogen (Interferenzmethode) dieselbe Lage und Intensität der Komponenten wie der Autor. Wenn es auch nach Fig. 1 naheliegt, daß die abweichenden Ergebnisse als Umkehrung† zu erklären sind, möchten wir doch darauf hinweisen, daß sie nicht mit *T* (aus den Zeemanergebnissen) und *g* (nach der Theorie von Fermi-Casimir) übereinstimmen; auf die letzteren wird noch eingegangen.

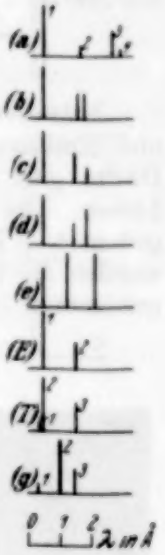


Fig. 1.

Aus den Zeemanaufnahmen von Paschen-Runge††, welche sechs Komponenten enthielten, war zu schließen, daß die grüne Linie einen reinen D_2-Typus hatte. Auch der Verfasser erhielt dieses Ergebnis, und zwar mit Bogen in Luft oder Vakuumbogen mit sehr hoher Stromstärke. Dagegen zeigte sich bei einer einstündigen Aufnahme mit Vakuumbogen in H_2-Atmosphäre von kleinem Druck (Bogenspannung von 64 Volt und 1,6 Amp.) bei jeder der sechs Komponenten in zweiter, dritter und vierter Ordnung Feinstruktur. Die Photometerkurve (Fig. 2) gibt eine ohne Polarisation gemachte Aufnahme wieder, wo zuerst die feldlose Linie photographiert wurde und gleich danach der Zeemantypus bei 43350 Gauß.

---

* Siehe Anmerkung ** auf S. 72.

** J. F. Mohler, Astrophys. Journ. **4**, 175, 1896.

*** P. G. Nutting, Astrophys. Journ. **23**, 64, 1906.

**** L. Janicki, Ann. d. Phys. (4) **19**, 36, 1906; **29**, 833, 1909.

† Nach Royds [Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 360, 1925] und Joos (Wien-Harms, Handb. d. Experimentalphys. **21**, 158) sind drei und vier Komponenten mit variablem Abstand für diese Linie möglich, aber als Umkehrung zu deuten.

†† C. Runge u. F. Paschen, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. zu Berlin 1902, S. 32; siehe auch E. Back, Ann. d. Phys. **77**, 368, 1923.

Tabelle 1. Zeemaneffekt Tl 5349.

	M_I	m_j		cm^{-1}	Berechnet			Beobachtet III. Ordnung
$7s$ $^2S_{1/2}$	$1/2$	$1/2$	p	2,14	pf	1	3,50	3,517 (1)
	$-1/2$	$1/2$	q	1,93	qe	1	3,28	3,305 (1)
	$-1/2$	$-1/2$	r	$-1,93$	rg	3	2,13	2,120 (4)
	$1/2$	$-1/2$	s	$-2,14$	sh	3	1,95	1,944 (4)
$6p$ $^2P_{1^1/_2}$	$1/2$	$1^1/_2$	a	4,09	pe	4	(0,78)	(0,765) (5)
	$-1/2$	$1^1/_2$	b	4,06	qd	4	(0,58)	(0,580) (5)
	$1/2$	$1/2$	c	1,36	re	4	(— 0,58)	(— 0,595) (5)
	$-1/2$	$1/2$	d	1,35	sf	4	(— 0,78)	(— 0,775) (5)
	$-1/2$	$-1/2$	e	$-1,35$	pa	3	— 1,95	— 1,951 (4)
	$1/2$	$-1/2$	f	$-1,36$	qb	3	— 2,13	— 2,113 (4)
	$-1/2$	$-1^1/_2$	g	$-4,06$	rd	1	— 3,28	— 3,312 (1)
	$1/2$	$-1^1/_2$	h	$-4,09$	sc	1	— 3,50	— 3,490 (1)

Erläuterung der Tabelle. Die linke Hälfte gibt die Aufspaltung Anfangs- und Endniveau in cm^{-1} und die magnetischen Quantenzahlen. Die rechte Hälfte gibt die berechneten und beobachteten Intensitäten und Lagen der Linien. Die Übergänge sind mit Hilfe der Buchstaben $a, b, \ldots, p, q, \ldots$ angedeutet. Die Parallelkomponenten sind eingeklammert. Beim Vergleich wurden die positiven starken Senkrechtkomponenten als ungefähr richtig angenommen (vgl. Fig. 2).

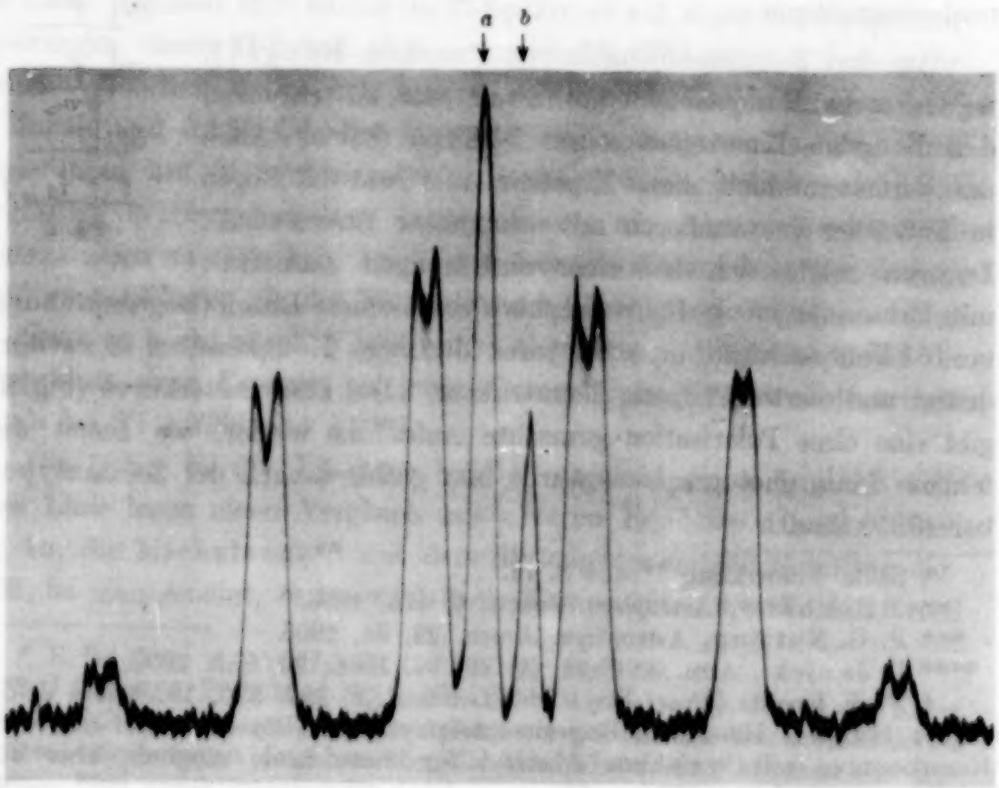


Fig. 2.
Zeemanaufspaltung von π λ 5349 mit feldloser Linie (letztere durch Pfeile a, b bezeichnet).

Diskussion der Messungen. Aus den Zeemaneffektuntersuchungen* der Linie λ 3775 ist mit vollkommener Sicherheit zu ersehen, daß die von Schüler und Brück gegebene Deutung dieser Linie richtig ist. Die Linie betrifft den Übergang aus dem $7\,s\,^2S_{1/2}$-Zustand in den $6\,p\,^2P_{1/2}$-Zustand. Die Messungen ergaben

$$\left.\begin{aligned} 6\,p\,^2P_{1/2}: \Delta\nu &= 0{,}727 \pm 0{,}005^{**}\ \mathrm{cm}^{-1}; & A &= 0{,}727, \\ 7\,s\,^2S_{1/2}: \Delta\nu &= 0{,}417 \pm 0{,}005\ \mathrm{cm}^{-1}; & A &= 0{,}417. \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Die jetzt untersuchte Linie λ 5349 ist ein Übergang von demselben $7\,s$-Niveau nach dem höheren Niveau des Grunddubletts $6\,p\,^2P_{1^1/_2}$. Wenn die theoretischen Formeln (6) gültig wären, ergäbe sich für das letztgenannte Niveau eine Aufspaltung von $0{,}292\ \mathrm{cm}^{-1}$. Die Linie 5349 müßte dann aussehen wie in Fig. 3a. Die wirkliche Beobachtung zeigt jedoch nur eine Doppellinie (Fig. 3c). Die gemessene Aufspaltung ist

$$\lambda\,5349, \quad \Delta\nu = 0{,}39\ \mathrm{cm}^{-1}, \quad (9)$$

also etwas enger als die Aufspaltung des Anfangszustandes. Dies zeigt, daß das $^2P_{1^1/_2}$-Niveau eine geringe unaufgelöste Aufspaltung hat. Die Differenz zwischen der gemessenen Aufspaltung von λ 5349 und der Aufspaltung des Anfangsniveaus $7\,s\,^2S_{1/2}$ ergibt die Größenordnung der Aufspaltung von $^2P_{1^1/_2}$. Nach den theoretischen Intensitäten der Komponenten läßt sich die Aufspaltung von $^2P_{1^1/_2}$ noch etwas genauer berechnen; wir legen aber solchen Berechnungen nicht viel Wert bei, da sich nicht bestimmen läßt, ob man den Schwerpunkt oder die intensivste Komponente der beiden

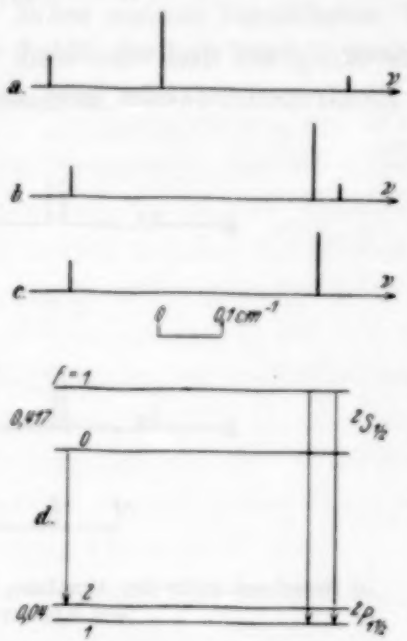


Fig. 3.

a) Berechnet unter der Annahme, daß $^2P_{1^1/_2}$ die theoretische Aufspaltung $0{,}29\ \mathrm{cm}^{-1}$ hätte. *b*) Berechnet unter der Annahme, daß $^2P_{1^1/_2}$ die Aufspaltung $0{,}04\ \mathrm{cm}^{-1}$ hat. *c*) Beobachtet. *d*) Übergangsschema.

* E. Back u. J. Wulff, SZ. f. Phys. **66**, 31, 1930.

** ZS. f. Phys. **66**, 1930, Fußnote S. 34.

unaufgelösten Komponenten mißt. Man vergleiche Fig. 3b, wo der wahrscheinlichste Wert

$$6\,p\,^2P_{1^1/_2};\quad \Delta\nu = 0{,}04 \pm 0{,}01;\quad A = 0{,}02 \tag{10}$$

benutzt wurde.

Der Zeemaneffekt. Wegen der kleinen Hyperfeinaufspaltung von Anfangs- und Endniveau zeigt die Linie λ 5849 im Gegensatz zu λ 3775 schon bei weniger als 20000 Gauß einen vollständigen Paschen-Back-Effekt der Hyperfeinstruktur. Die Aufspaltung durch das äußere Feld zusammen mit der Wechselwirkung mit dem Kernmagnetismus ist unter diesen Umständen wie folgt darzustellen:

$$W = m_j g o H = A\,(j)\,M_I\,m_j. \tag{11}$$

In dieser Formel sind wie üblich m_j und M_I die Projektionen der Momente des Elektronenzustandes bzw. des Kernes auf die Feldrichtung; g ist der

Fig. 4.
a) Berechnet unter der Annahme, daß das Endniveau $^2P_{1^1/_2}$ eine Aufspaltung von 0,04 cm^{-1} hat. *b*) Beobachtet.

Landésche g-Wert für das betreffende Niveau, wenn man von der Hyperfeinstruktur absieht; o ist die Larmorfrequenz $4{,}698 \cdot 10^{-5}\,cm^{-1}$, das Feld H ist in Gauß zu messen. Für den Anfangszustand ist $g = 2$, $A = 0{,}417$. Weil $j = {}^1/_2$, hat m_j nur die Werte $+{}^1/_2$ und $-{}^1/_2$. Für den Endzustand hat man $g = \frac{4}{3}$: $A =$ angenähert 0,02; m_j hat die Werte $+1^1/_2$, $+{}^1/_2$, $-{}^1/_2$ und $-1^1/_2$. Weil $I = {}^1/_2$, kann M_I nur die Werte $+{}^1/_2$ und $-{}^1/_2$ haben. Es werden nur solche Übergänge beobachtet, wobei sich M_I nicht ändert.

Tabelle 1 und Fig. 4 stellen die berechneten Ergebnisse, verglichen mit den Beobachtungen, dar. Die Abweichung zwischen den theoretischen und beobachteten Werten ist hier nicht von wesentlicher Größe und liegt

in den meisten Fällen innerhalb der Meßgenauigkeit. Es muß aber zum Schluß hervorgehoben werden, daß der Zeemaneffekt ganz anders ausgesehen hätte, wenn man für A ($1^1/_2$) den theoretischen Wert $^1/_5 \cdot 0{,}727 = 0{,}145$ in Formel (10) eingesetzt hätte. Die intensiven σ-Komponenten wären gar nicht aufgespalten, während die π- und die äußeren σ-Komponenten je eine Aufspaltung von $0{,}28\,\mathrm{cm}^{-1}$ haben würden.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Geiger-Tübingen für die gütige Bereitstellung der für diese Arbeit nötigen experimentellen Mittel und Herrn Prof. Gerlach-München für das dort genossene Gastrecht höflichst danken.

Ferner ist es mir ein aufrichtiges Bedürfnis, Herrn Prof. Back-Hohenheim und Herrn Prof. Goudsmit-Ann Arbor meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das liebenswürdige Interesse und die große Anteil nahme, die sie meiner Arbeit entgegenbrachten.

Zur Theorie der Feinstruktur der Magnetisierungskurven der Einkristalle.

Von **N. Akulov**, zurzeit in Königsberg i. Pr.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Januar 1931.)

In der vorliegenden Arbeit wird eine zweite, genauere Methode zur Berechnung der Magnetisierungskurven von Einkristallen gegeben. Nach derselben Methode wird ferner die Magnetostriktion der Einkristalle als Funktion der Magnetisierung berechnet. Die Resultate stehen in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Insbesondere ergeben sich auch feine Einzelheiten des Verlaufs der Magnetisierungskurven.

Einleitung.

In der vorhergehenden Mitteilung* wurden die Formeln zur Berechnung der Magnetisierungskurven von regulären Einkristallen abgeleitet. Sie ergeben explizit die Magnetisierungsintensität J in Abhängigkeit von der Stärke des äußeren Feldes H und stehen in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung. Die relativen Abweichungen betragen ungefähr $2\,\%$, doch sind sie besonders im Falle der $J_{111}(H)$-Kurve systematisch. Beachtet man diese kleinen Abweichungen der Erfahrung von der Theorie, so sieht man, daß die beobachtete Magnetisierungskurve $J_{111}(H)$ viel komplizierter ist; sie hat zwei Wendepunkte, wenn auch diese Punkte nicht scharf ausgeprägt sind. Dagegen hat die J_{110}-Kurve keinen Wendepunkt. Beide Kurven (die J_{110}- und die J_{111}-Kurve) haben beim Übergang zur Sättigung einen Knick (zweiter Knick).

Wir geben in dieser Mitteilung eine zweite Methode zur Berechnung der Magnetisierungskurven, die ihre Feinstruktur zu berücksichtigen gestattet. Äußerlich ist sie von der ersten dadurch unterschieden, daß H als explizite Funktion von J gesucht wird. Dann braucht man nicht die transzendente Gleichung zu lösen, was man nur annähernd durchführen konnte. In derselben Weise kann man auch die Magnetostriktion und den galvano-magnetischen Effekt in Abhängigkeit von der Magnetisierungsintensität des Kristalls ableiten.

§ 1. *Berechnung der Magnetisierungskurve* $H_{110}(J_{110})$. In der vorhergehenden Mitteilung* wurde gezeigt, daß ein äußeres Feld in folgender Weise auf den Kristall wirkt:

* N. Akulov, ZS. f. Phys. **67**, 794, 1931.

Zuerst werden die verschiedenen Teilgebiete des Kristalls durch „Umklappen" (der Spinmomente der Elektronen) längs der Achsen der leichteren Magnetisierung, nämlich im Falle des Eisens [100], [010] und [001] ummagnetisiert (Inversionsprozeß).

Dabei wird der Absolutwert des resultierenden Spinmoments in einem betrachteten Teilgebiet des Kristalls sich ändern, ohne daß dabei dieser Vektor sich dreht. Das resultierende Spinmoment, das dem Minimum der inneren Energie entspricht, ist die Remanenz des Teilgebiets. Das Feld, bei welchem dieser Prozeß möglich wird, ist die Koerzitivkraft.

Da die Inversion längs der Hauptachsen stattfindet, kann man eine Vorstellung über den Verlauf dieses Prozesses (im Mittel) aus dem Verlauf der $H_{100}(J_{100})$-Kurve bekommen (Fig. 1). Man sieht, daß schon bei $H_{100} = 12$ Gauß die Magnetisierung des Kristalls 0,95 der Sättigung ($J_\infty = 1720$) beträgt. Mit Hilfe dieser Kurve kann man die *mittlere* Arbeit T_{100} (pro Kubikzentimeter) berechnen, die nötig ist, um den Teilbereich bis $J_{R'}$ längs [100] zu magnetisieren:

$$T_{100} = \int_0^{J_{R'}} H_{100}\, dJ_{100}. \qquad (1)$$

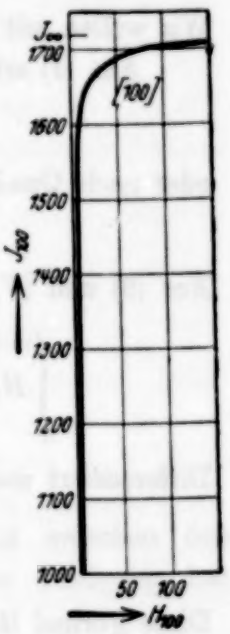


Fig. 1.

Ist das äußere Feld schief zu den Hauptachsen gerichtet, wie es in dem betrachteten Falle $H \parallel [110]$ ist, so werden nach Beendigung des Inversionsprozesses die resultierenden Spinmomente in sämtlichen Teilgebieten des Kristalls sich drehen. Bei diesem Drehprozeß (im Falle $H \parallel [110]$) werden sie in den (100)-, (010)-, (001)-Ebenen des Kristalls bleiben (wegen der Würfelsymmetrie).

Die Arbeit, welche nötig ist, um den Magnetisierungsvektor um den Winkel φ aus der Richtung der Würfelkante herauszudrehen, kann man nach dem Anisotropiegesetz berechnen. Diese Arbeit ist nämlich gleich der Differenz zwischen der inneren Energie des Kristalls bei der Richtung des Magnetisierungsvektors, erstens längs der Würfelkante und zweitens längs einem Vektor s. Da in unserem Falle, in welchem der Vektor s in der Würfelebene liegt,

$$s_1 = \cos\varphi, \quad s_2 = \sin\varphi, \quad s_3 = 0,$$

so ergibt sich für die Arbeit der Drehung nach dem Anisotropiegesetz

$$T_{Dr} = T_\varphi - T_{100} = 2K\,(s_1^2 s_2^2 + s_2^2 s_3^2 + s_3^2 s_1^2) = 2K \sin^2\varphi \cos^2\varphi. \qquad (2)$$

Die gesamte Arbeit, die nötig ist, um den Kristall bis zum Werte J_{110} längs [110] zu magnetisieren, ist

$$\int_0^{J_{110}} H_{110}\, dJ_{110} = T_{100} + T_{Dr}.$$

Unter der Annahme, daß nach der Inversion die Teilgebiete schon bis zur Sättigung magnetisiert sind, d. h. $J_{R'} = J_\infty$, erhält man aus (1) und (2)

$$\int_0^{J_{110}} H_{110}\, dJ_{110} = \int_0^{J_\infty} H_{100}\, dJ_{100} + 2K \sin^2\varphi \cos^2\varphi. \tag{3}$$

Dabei ist J_{110} die Summe der Projektionen der resultierenden Spinmomente in sämtlichen Teilgebieten des Kristalls auf die Richtung [110]

$$J_{110} = J_\infty \cos\left(\frac{\pi}{4} - \varphi\right). \tag{4}$$

Wir wollen mit Hilfe von (4) aus (3) den Winkel φ eliminieren.

Aus (4) erhält man

$$\cos\varphi + \sin\varphi = \sqrt{2}\,\frac{J_{110}}{J_\infty},$$

oder nach Quadrierung

$$\cos\varphi \sin\varphi = \frac{J_{110}^2}{J_\infty^2} - \frac{1}{2}. \tag{4'}$$

Aus (3) und (4') ergibt sich dann:

$$\int_0^{J_{110}} H_{110}\, dJ_{110} = \int_0^{J_\infty} H_{100}\, dJ_{100} + 2K\left(\frac{J_{110}^2}{J_\infty^2} - \frac{1}{2}\right)^2. \tag{5}$$

Differenziert man diese Gleichung nach J_{110}, so erhält man:

$$H_{110} = 8\,\frac{K}{J_\infty}\left(\frac{J_{110}^2}{J_\infty^2} - \frac{1}{2}\right)\frac{J_{110}}{J_\infty}. \tag{6}$$

Diese Formel läßt die Magnetisierungskurve auswerten (siehe Fig. 2). Sie ergibt die Feldstärke H_{110}, welche zur Magnetisierung J_{110} des Kristalls nötig ist. Für das Feld, welches den Kristall in der [110]-Richtung bis zur Sättigung magnetisiert, erhält man nach (6)

$$H_\infty = 4\,\frac{K}{J_\infty}. \tag{7}$$

Unmittelbar vor der Sättigung hat der Kristall nach Formel (6) die folgende Suszeptibilität

$$\left(\frac{dJ_{110}}{dH_{110}}\right)_{H_{110} = H_\infty - 0} = \frac{1}{20}\,\frac{J_\infty^2}{K}. \tag{8}$$

Nach der Sättigung ($J_{110} = J_\infty = \text{const}$) hat man

$$\left(\frac{dJ_{110}}{dH_{110}}\right)_{H_{110} = H_\infty + 0} = 0. \tag{8'}$$

[Das gilt jedoch nur für tiefe Temperaturen; bei höheren Temperaturen wird $\frac{dJ}{dH}$ von der Größenordnung der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen, und zwar nimmt diese Größe $\begin{cases}\text{unterhalb}\\ \text{oberhalb}\end{cases}$ des Curiepunktes mit wachsender Temperatur $\begin{cases}\text{zu}\\ \text{ab}\end{cases}$ (siehe eine spätere Mitteilung)].

Es ergibt sich also bei dem Übergang zur Sättigung ein Knick. (Dieser Knick wurde tatsächlich von Honda und seinen Mitarbeitern

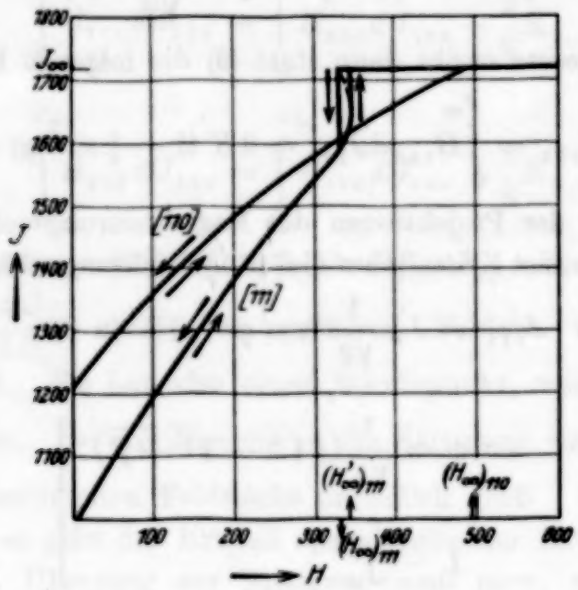


Fig. 2.

beobachtet.) Für den Knickwinkel, d. h. den Winkel zwischen den Tangenten der Magnetisierungskurve vor und nach der Sättigung, hat man also nach (8) und (8')

$$\alpha_2 = \text{arctg}\,\frac{1}{20}\cdot\frac{J_\infty^2}{K}. \tag{9}$$

Dieser Knick entspricht dem Ende des Drehprozesses. Seine Lage ist nach Formel (7) bestimmt. In der vorhergehenden Mitteilung wurde gezeigt, daß dem Anfang des Drehprozesses auch ein Knick entspricht. Seine Lage ist durch die Formel

$$J_g = \frac{J_\infty}{\sqrt{2}} \tag{10}$$

gegeben*.

* Siehe auch W. L. Webster, Proc. Phys. Soc. London 1930 (August).

Für die Suszeptibilität in diesem Punkte ergibt sich nach (6)

$$\left(\frac{dJ_{110}}{dH_{110}}\right)_{J_{110}=\frac{1}{\sqrt{2}}J_\infty+0} = \frac{1}{8\sqrt{2}}\frac{J_\infty}{K}. \tag{11}$$

§ 2. Berechnung der Magnetisierungskurve $H_{111}(J_{111})$. Ist das äußere Feld längs [111] gerichtet, so werden die Magnetisierungsvektoren in sämtlichen Teilgebieten des Kristalls dauernd bei ihrer Drehung unter dem Einfluß des äußeren Feldes in den (110)-, (1$\bar{1}$0)-, (101)-Ebenen liegen.

Ist s der Einheitsvektor, der in einer von diesen Ebenen liegt, und mit der nächsten Würfelkante den Winkel φ bildet, so hat man

$$s_1 = \cos\varphi, \quad s_2 = s_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\varphi. \tag{12}$$

Das Anisotropiegesetz ergibt dann statt (3) die folgende Beziehung:

$$\int_0^{J_{111}} H_{111}\,dJ_{111} = \int_0^{J_\infty} H_{100}\,dJ_{100} + 2K\left(1-\tfrac{3}{4}\sin^2\varphi\right)\sin^2\varphi. \tag{13}$$

Für die Summe der Projektionen der Magnetisierungsvektoren in sämtlichen Teilgebieten des Kristalls auf die [111]-Richtung erhält man nach (13)

$$J_{111} = J_\infty\frac{1}{\sqrt{3}}(\cos\varphi + \sqrt{2}\sin\varphi). \tag{14}$$

Daraus folgt:

$$\left.\begin{aligned} \sin\varphi &= \frac{1}{\sqrt{3}}(j\sqrt{2} - \sqrt{1-j^2}), \\ \text{wo}\qquad j &\equiv \frac{J_{111}}{J_\infty} \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

zur Abkürzung eingeführt wurde.

Mit Hilfe von (15) läßt sich φ aus (13) eliminieren, und es ergibt sich für die Magnetisierungsarbeit des Kristalls

$$\int_0^{J_{111}} H_{111}\,dJ_{111} = \int_0^{J_\infty} H_{100}\,dJ_{100} + \frac{2}{3}K\left[1-\frac{1}{4}(j\sqrt{2}-\sqrt{1-j^2})^2\right][j\sqrt{2}-\sqrt{1-j^2}]^2. \tag{16}$$

Differenziert man die beiden Seiten dieser Gleichung nach J_{111}, so erhält man für die Magnetisierungskurve

$$H_{111} = \frac{2}{3}\frac{K}{J_\infty}[2-(j\sqrt{2}-\sqrt{1-j^2})^2][j\sqrt{2}-\sqrt{1-j^2}]\left[\sqrt{2}+\frac{j}{\sqrt{1-j^2}}\right]. \tag{17}$$

Die nach Formel (17) berechnete Magnetisierungskurve ist in Fig. 2 aufgetragen.

Setzt man in (17) $j \triangleq \frac{J_{111}}{J_\infty} = 1$, so ergibt sich

$$H_\infty = \frac{8}{3}\frac{K}{J_\infty}. \tag{18}$$

Man sieht also (vgl. 84), daß der Kristall längs [111] schon bei einem schwächeren Feld bis zur Sättigung magnetisiert wird als bei der Magnetisierung längs [110].

Die [111]-Achse ist also die Richtung der schwereren Magnetisierung ausschließlich in dem Sinne, daß die Magnetisierungsarbeit für $H \parallel [111]$ größer wird als für $H \parallel [110]$. Aus dem Anisotropiegesetz folgt nämlich

$$\int_0^{J_\infty} H_{111}\, dJ_{111} = \int_0^{J_\infty} H_{100}\, dJ_{100} + \frac{2}{3}K \tag{19}$$

und

$$\int_0^{J_\infty} H_{110}\, dJ_{110} = \int_0^{J_\infty} H_{100}\, dJ_{100} + \frac{1}{2}K. \tag{20}$$

Weiter sieht man (Fig. 2), daß die $H_{111}(J_{111})$-Kurve bei kleinem H_{111} konkav $\left(\frac{d^2J_{111}}{dH_{111}^2} < 0\right)$, bei größeren Feldern dagegen konvex $\left(\frac{d^2J_{111}}{dH_{111}^2} > 0\right)$ ist. Sie hat also einen Wendepunkt, was bei $H_{110}(J_{110})$ nicht der Fall ist. Bei Annäherung an die Sättigung wächst $\frac{dJ_{111}}{dH_{111}}$ und wird bei einer bestimmten Feldstärke unendlich groß. Wird diese Feldstärke erreicht, so geht der Kristall sprungweise zur Sättigung über.

Bei diesem Übergang zur Sättigung muß man, wenn auch einen geringen Barkhausenschen Sprung, erwarten. Der Magnetisierungsprozeß nahe diesem Punkt ist nicht reversibel. Die Magnetisierungskurve für zunehmende H_{111} wird nahe diesem Punkt nicht mit der Magnetisierungskurve für abnehmende H_{111} zusammenfallen.

Der Knickwinkel nach dem Übergang zur Sättigung ist 90°; er wird aber durch Kristalldefekte „verschmiert". Dabei erhält die Magnetisierungskurve einen zweiten Wendepunkt.

§ 3. *Korrektion für die Arbeit der Inversion.* Bei der Ableitung der Formeln (3) und (14) wurde angenommen, daß das Umklappen der Spinmomente der Elektronen schon bei kleinen Feldern beendet ist. Nur in diesem Falle kann man die gesamte Arbeit des Umklappens gleich $\int_0^{J_\infty} H_{100}\, dJ_{100}$ setzen und bei der Berechnung des Drehungsprozesses als

eine additive Konstante betrachten, die Größe dieser Arbeit wird dann bei der Differenzierung nach J_{110} oder J_{111} keine Rolle spielen.

Wie gesagt wurde, zeigt die $H_{100}(J_{100})$-Kurve (Fig. 1), daß man dies tatsächlich in erster Annäherung annehmen kann, da schon bei H_{100} von der Größe 10 bis 15 Gauß die Magnetisierungsintensität nur einige Prozent von der Sättigung entfernt ist. Weiter aber läuft diese Kurve ziemlich flach. Die Verzögerung der Beendigung der Inversion nahe der Sättigung, die wahrscheinlich hauptsächlich durch Kristalldefekte verursacht ist, wird gerade bei der Berechnung der $(H_{110})_{J_{110}\to J_\infty}$ und $(H_{111})_{J_{111}\to J_\infty}$ eine gewisse Rolle spielen.

Infolge dieser „Verzögerung" kann man nicht die obere Grenze des Integrals $\int_0^{J_R'} H_{100}\,dJ_{100}$ bei Berechnung des Drehprozesses gleich J_∞ setzen. Nimmt man an, daß die Beendigung des Inversionsprozesses nahe der Sättigung schon nach dem Drehungsprozeß vor sich geht*, so erhält man, daß J_R' im Falle der $H_{110}(J_{110})$-Kurve gleich J_{110} und im Falle der $H_{111}(J_{111})$-Kurve gleich J_{111} wird.

Setzt man demzufolge statt $\int_0^{J_\infty} H_{100}\,dJ_{100}$ in Formel (8) das Integral $\int_0^{J_{110}} H_{100}\,dJ_{100}$ und in die Formel (14) das Integral $\int_0^{J_{111}} H_{100}\,dJ_{100}$ ein, so erhält man durch Differenzierung nach J_{110} bzw. J_{111} die folgenden Formeln:

$$H_{110} = H_{100} + \frac{8K}{J_\infty}\left(\frac{J_{110}^2}{J_\infty^2} - \frac{1}{2}\right)\frac{J_{110}}{J_\infty} \tag{6'}$$

und

$$H_{111} = H_{100} + \frac{2K}{3J_\infty}\left(2 - [j\sqrt{2} - \sqrt{1-j^2}]^2\right)(j\sqrt{2} - \sqrt{1-j^2})\left(\sqrt{2} + \frac{j}{\sqrt{1-j^2}}\right), \tag{17'}$$

wo

$$j = \frac{J_{111}}{J_\infty}$$

ist. Diese Formeln unterscheiden sich von den Formeln (6) und (17) nur durch H_{100}.

---

* Wie es z. B. im Falle der stärkeren Felder ($\sim$ 2000 Gauß und größer) wird. Dann wird der Kristall „paramagnetisch", die Magnetisierungsintensität des Kristalls wächst zwar mit wachsendem H, aber $\frac{dJ}{dH}$ ist von der Größenordnung der Suszeptibilität von Paramagnetika.

§ 4. Vergleich mit den Messungsergebnissen für die Magnetisierungskurven. Die nach den Formeln (6′) und (17′) berechneten Kurven und die Messungsergebnisse verschiedener Forscher* sind in Fig. 3 und Fig. 4 aufgetragen.

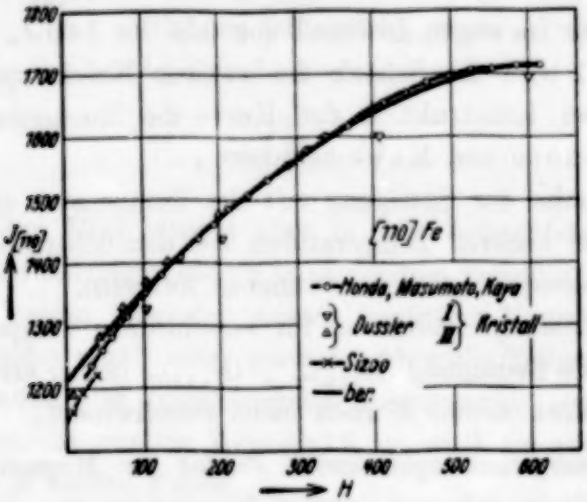


Fig. 3.

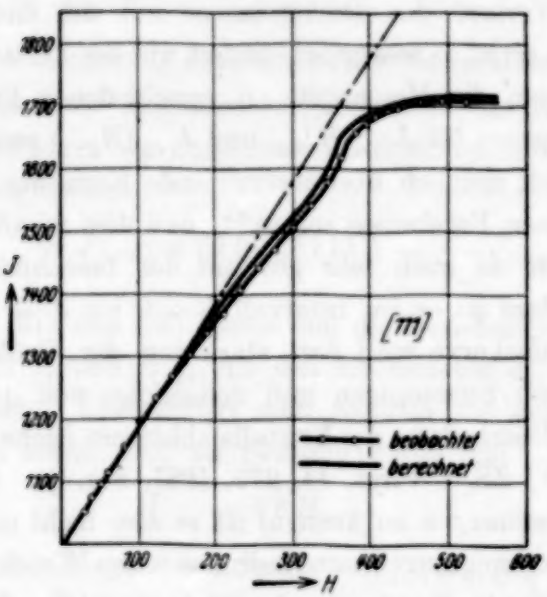


Fig. 4.

Beim Auswerten der Kurven wurde früher für K der Wert ($2{,}14 \cdot 10^5$ Erg) angenommen, den die Untersuchung der Normalkomponente der Magnetisierung im Falle der Sättigung ergibt**. Die Sättigungsintensität

* K. Honda, H. Masumoto, S. Kaya, Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ. 1928 (March); E. Dussler, ZS. f. Phys. **50**, 195, 1928; G. J. Sizoo, Physica **8**, 1930.

** N. Akulov, ZS. f. Phys. **57**, 249, 1929.

$J_\infty = 1720$ ist ferner aus der $H_{100}(J_{100})$-Kurve bekannt. Damit haben die in Fig. 3 und Fig. 4 gegebenen Kurven keine willkürlichen Konstanten.

Der Wert H_{100} ist sehr klein relativ zu H_{110} oder H_{111} außer in dem Gebiet der Sättigung. Die Korrektion H_{100} spielt also eine gewisse Rolle nur im engen Intervall von 0,95 bis 1,00 J_∞. Durch diese Korrektion (§ 3) wird die Schärfe des zweiten Knicks vermindert. Für H_{100} wurden bei Konstruktion der Kurve die Messungsergebnisse von Honda, Masumoto und Kaya benutzt.

Da H_{100} nahe der Sättigung mit der Temperatur stark abnimmt, ist der Knick bei höheren Temperaturen viel deutlicher ausgeprägt (siehe z. B. die Messungsergebnisse der erwähnten Autoren).

Aus den Messungsergebnissen für verschiedene Temperaturen ergibt sich auch, daß die Bedingung $(H_{110})_\infty > (H_{111})_\infty$ immer erfüllt ist, wie die Theorie es erfordert (soweit K noch nicht verschwindet).

§ 5. *Die energetisch äquivalenten Punkte der Magnetisierungskurven. Remanenz der Einkristalle mit inneren Spannungen für die verschiedenen Magnetisierungsrichtungen.* In der vorhergehenden Mitteilung* wurde gezeigt, daß der Verlauf des Drehprozesses mit der Größe der inneren Spannungen sich nicht so wesentlich ändert wie der Verlauf der Inversion. Demzufolge müssen die Messungen an verschiedenen Kristallen für die Magnetisierungskurven für $J_{110}(H_{110})$ und $J_{111}(H_{111})$ zwischen dem ersten und zweiten Knick ziemlich übereinstimmende Resultate zeigen. Die in Fig. 2 aufgetragenen Ergebnisse zeigen**, daß dies wirklich der Fall ist. Deswegen könnten sie auch sehr gut mit der berechneten Kurve übereinstimmen. Anders ist es im Intervall $J = 0$ bis $J = J_g$. Der Verlauf der Magnetisierungskurve wird dort stark von der Größe und der Verteilung der inneren Spannungen und demzufolge von der mechanischen und thermischen Bearbeitung des Kristalls abhängen (siehe z. B. E. Dussler und W. Gerlach, ZS. f. Phys. **44**, 279, 1927, Fig. 1). Ohne die Größe dieser inneren Spannungen zu kennen, ist es also nicht möglich, den Verlauf der Magnetisierungskurve unterhalb des ersten Knicks quantitativ zu berechnen. Man kann aber genäherte Formeln ableiten, die nach einem gegebenen Verlauf der $H_{100}(J_{100})$-Kurve den Verlauf der Kurven für andere Richtungen berechnen lassen.

---

* l. c. S. 78.

** Abgesehen von den Fehlern, die durch nicht genaue Kenntnis der Entmagnetisierungsfaktoren entstanden sind, wie es wahrscheinlich im Falle der Messung von Webster ist. Diese Messungsergebnisse zeigen ziemlich große Abweichungen von der berechneten Kurve.

Betrachten wir die Magnetisierung erstens, wenn das äußere Feld längs einer der Achsen leichterer Magnetisierung wirkt und zweitens, wenn es längs [111] gerichtet ist. Im ersten Falle ist die Arbeit

$$T_{100} = \int_0^{J_{100}} H_{100}\, dJ_{100},$$

im zweiten Falle

$$T_{111} = \int_0^{J_{111}} H_{111}\, dJ_{111}.$$

In diesem zweiten Falle werden aber in dem betrachteten Falle kleiner Felder die Magnetisierungsvektoren in sämtlichen Teilgebieten des Kristalls ebenso wie im ersten längs der Achsen leichterer Magnetisierung invertieren. Demzufolge erhält man, wenn die über alle Teilgebiete gemittelte Magnetisierungsintensität (resultierendes Spinmoment) längs der Hauptachsen im ersten und zweiten Falle gleich ist, auch die gleiche Arbeit der äußeren Kräfte in beiden Fällen:

$$\int_0^{J_{100}} H_{100}\, dJ_{100} = \int_0^{J_{111}} H_{111}\, dJ_{111}. \tag{21}$$

(Dabei wird eine Veränderung des Streufeldes vernachlässigt.)

Für die beobachtete Magnetisierungsintensität des Kristalls, die die Summe der Projektionen der resultierenden Spinmomente in sämtlichen Teilgebieten ist, ergibt sich

$$J_{111} = J_{100} \cos([100], [111]) = \frac{1}{\sqrt{3}} J_{100}. \tag{22}$$

Die Bedingungen (21) und (22) lassen nun die Beziehungen zwischen den äußeren Feldern H_{111} und H_{100}, die den Intensitäten J_{111} und J_{100} entsprechen, berechnen. Differenziert man nämlich die beiden Seiten von (21) nach J_{100}, so erhält man bei Benutzung von (22)

$$H_{111} = \sqrt{3}\, H_{100}. \tag{23}$$

Sind die Punkte der Magnetisierungskurve $H_{100}(J_{100})$ gegeben, so kann man die Punkte der $H_{111}(J_{111})$ berechnen. Da die durch (22), (23) verknüpften Punkte die Bedingung (21) erfüllen, nennen wir diese Punkte energetisch-äquivalent.

Für die Suszeptibilität $\frac{dJ}{dH}$ in energetisch-äquivalenten Punkten ergibt sich aus (22) und (23)

$$\frac{dJ_{111}}{dH_{111}} = \frac{1}{3} \frac{dJ_{100}}{dH_{100}}. \tag{24}$$

In ganz derselben Weise lassen sich die Beziehungen zwischen den energetisch-äquivalenten Punkten der $H_{100}(J_{100})$- und $H_{110}(J_{110})$-Kurven ableiten. Da der Cosinus des Winkels zwischen [110] und [100] oder [010] gleich $\frac{1}{\sqrt{2}}$ ist, so ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} J_{110} &= \frac{1}{\sqrt{2}} J_{100}, \\ H_{110} &= \sqrt{2}\, H_{100}. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Daraus folgt für die Suszeptibilität

$$\frac{dJ_{110}}{dH_{110}} = \frac{1}{2}\frac{dJ_{100}}{dH_{100}}. \tag{26}$$

Die remanenten Magnetisierungen des Kristalls sind auch die energetisch-äquivalenten Punkte ($H_{100} = H_{110} = H_{111} = 0$). Aus (22) und (25) folgt

$$\sqrt{3}\,(J_{111})_{\text{Rem}} = \sqrt{2}\,(J_{100})_{\text{Rem}} = (J_{100})_{\text{Rem}}. \tag{27}$$

Für die Anfangspermeabilitäten gelten speziell auch die Beziehungen (24) und (26), da der Nullpunkt des Magnetisierungsdiagramms $J = 0$ für alle Richtungen energetisch-äquivalent ist.

§ 6. *Eine Bemerkung über die Hysteresisverluste und den Barkhausen-effekt bei Einkristallen mit inneren Spannungen.* Die Theorie zeigt, daß im Falle $H \parallel [110]$ der Drehprozeß überall reversibel ist. Zum Beweis kann man die Bedingung für das Auftreten der Hysteresiswärme

$$\frac{\partial^2}{\partial J^2}\int_0^J H\,dJ = 0, \quad \text{d. h.} \quad \frac{dH}{dJ} = 0 \tag{28}$$

benutzen* (J ist resultierendes Spinmoment des Teilgebiets). Diese Bedingung ist für keinen der Punkte der $H_{110}(J_{110})$-Kurve erfüllt (im Intervall zwischen den beiden Knicken). Deshalb wird auch kein Barkhauseneffekt hier auftreten, da Hysteresisverluste mit Barkhausen-effekten verknüpft sind.

Anders ist es für das Intervall von $J = 0$ bis zum ersten Knick. Infolge der Wirkung der inneren Spannung auf die Umklappung erhält man Hysteresisverluste. Aus den Messungen von Sizoo** kann man wirklich diese Tatsache erkennen. *Man hat nämlich die Hysteresisverluste nur in dem Intervall* $J_{110} = 0$ *bis* $J_{110} = 1130 \simeq \frac{J_\infty}{\sqrt{2}}$.

---

* N. Akulov, ZS. f. Phys. **64**, 817, 1930.

** G. J. Sizoo, l. c., S. 85.

Eine interessante Frage ist, ob auch der Drehprozeß mit Hysteresisverlusten verknüpft sein kann. Die Untersuchung der H_{111} (J_{111})-Kurve zeigte schon, daß dies nahe der Sättigung wirklich der Fall sein kann. Man kann diese Erscheinung auch für andere Magnetisierungsrichtungen erwarten. Diese Frage ist von Wichtigkeit für die Untersuchung der Hysteresisverluste am polykristallinischen Eisen, sie fällt aber aus dem Rahmen dieser Mitteilung.

§ 7. *Magnetostriktion als Funktion der Magnetisierungsintensität.* Zur Berechnung der Magnetostriktion benutzen wir die allgemeine Formel, welche früher aufgestellt wurde†, und die eine Erweiterung des Anisotropiegesetzes für beliebige Beobachtungsrichtung ($\mathfrak{B}$) der Längenänderung des Kristalls bildet,

$$\lambda = \varkappa_0^* - \varkappa_1^* (s_1^2 v_1^2 + s_2^2 v_2^2 + s_3^2 v_3^2) - 2\varkappa_2^* (s_1 s_2 v_1 v_2 + s_2 s_3 v_2 v_3 + s_3 s_1 v_3 v_1). \quad (29)$$

Die Koeffizienten $\varkappa_0^*$, $\varkappa_1^*$, $\varkappa_2^*$ hängen nur von dem Absolutwert der Magnetisierungsintensität (resultierendes Spinmoment) ab.

Wenn wir, um die Aufgabe zu vereinfachen, annehmen, daß die Remanenz in Teilgebieten des Kristalls mit inneren elastischen Spannungen gleich der Sättigung ist, muß man für $\varkappa_0^*, \varkappa_1^*, \varkappa_2^*$ die speziellen Werte nehmen, welche $J = J_\infty$ entsprechen $(\varkappa_0, \varkappa_1, \varkappa_2)$.

1. Magnetostriktion im Falle $H \| [100]$. a) Man hat zuerst unter der Wirkung des äußeren Feldes die Inversion (L)

$$J_R \| [\bar{1}00] \longrightarrow 0 \longrightarrow J_{R'} \| [100], \quad (30)$$

wo $J_{R'} = J_R = J_\infty$ ist. Im Laufe des Prozesses wird sich in einem Teilgebiet das resultierende Spinmoment ändern, indem es durch den Nullwert hindurchgeht. Demzufolge werden auch im Laufe dieses Prozesses die Koeffizienten $\varkappa_1^*, \varkappa_2^*, \varkappa_3^*$ sich ändern. In dem Augenblick, wo der Absolutwert des resultierenden Spins Null wird, werden diese Koeffizienten verschwinden, um am Ende des Prozesses wieder die Ausgangswerte (für $J_R = J_\infty$) anzunehmen. Der Verlauf der Inversion im Teilgebiet geht mit großer Geschwindigkeit, wie es auch der Barkhauseneffekt zeigt, vor sich. Wegen der Veränderung der Koeffizienten erhält man also im Teilgebiet einen plötzlichen, deformierenden, mechanischen Impuls, der im Arkadieweffekt beobachtet wird; aber am Anfang und am Ende des Prozesses werden die Dimensionen des Teilgebiets in allen Richtungen dieselben. Da die Magnetisierung des Kristalls im Intervall $0 \leq J_{100}$

† N. S. Akulov, ZS. f. Phys. **52**, 389, 1928; **64**, 817, 1930.

$\leq \frac{1}{3} J_\infty$ durch den betrachteten Prozeß (L) verursacht wird, so erhält man in diesem Intervall keine Magnetostriktion des Kristalls:

$$\underline{\lambda_{100} = 0.} \tag{31}$$

b) Weiter hat man im Intervall $\frac{1}{3} J_\infty \leq J_{100} \leq J_\infty$ die Querinversion

$$\left.\begin{aligned} J_R \parallel [0\bar{1}0] &\longrightarrow 0 \longrightarrow J_{R'} \parallel [100] \\ J_R \parallel [010] &\longrightarrow 0 \longrightarrow J_{R'} \parallel [100] \end{aligned}\right\} Q_1, \tag{32}$$

$$\left.\begin{aligned} J_R \parallel [00\bar{1}] &\longrightarrow 0 \longrightarrow J_{R'} \parallel [100] \\ J_R \parallel [001] &\longrightarrow 0 \longrightarrow J_{R'} \parallel [100] \end{aligned}\right\} Q_2. \tag{32'}$$

Im Falle des Longitudinaleffekts ($\mathfrak{B} \parallel H$) erhält man für die Komponenten der Beobachtungsrichtung ($\mathfrak{B}$)

$$v_1 = 1, \quad v_2 = v_3 = 0. \tag{33}$$

Für die Komponenten des resultierenden Spins hat man vor der Inversion

$$(Q_1) \quad s_1 = 0, \quad s_2 = \pm 1, \quad s_3 = 0, \tag{34}$$

$$(Q_2) \quad s_1 = 0, \quad s_2 = 0, \quad s_3 = \pm 1. \tag{34'}$$

In beiden Fällen ergibt sich nach Formel (29) bei Benutzung von (33)

$$\lambda_1 = \varkappa_0. \tag{35}$$

Nach der Inversion hat man

$$s_1 = 1, \quad s_2 = s_3 = 0. \tag{36}$$

Die Formel (29) ergibt also

$$\lambda_2 = \varkappa_0 - \varkappa_1. \tag{37}$$

Für die relative Längenänderung des Teilgebiets erhält man nach (35) und (36)

$$\lambda = -\varkappa_1. \tag{38}$$

Solche Längenänderung würde auch am ganzen Kristall beobachtet, wenn in sämtlichen Teilgebieten der Prozeß Q abliefe. Das ist aber nicht der Fall. Sei J_{100} die Magnetisierungsintensität des Kristalls, die größer als $\frac{1}{3} J_\infty$ ist. Das relative Volumen des Kristalls, das durch den Prozeß (L) schon vor dem Prozeß (Q) magnetisiert wurde, ist $\frac{1}{3}$. Demzufolge ist das relative Volumen des Kristalls, das durch (Q) ummagnetisiert wurde,

$$\omega = \frac{J_{100}}{J_\infty} - \frac{1}{3}. \tag{39}$$

Aus (38) und (39) erhält man durch Multiplikation die wirkliche Längenänderung des Kristalls

$$\underline{\lambda_{100} = -\varkappa_1 \left(\frac{J_{100}}{J_\infty} - \frac{1}{3}\right).} \tag{40}$$

Diese Formel bezieht sich auf das Intervall $\frac{1}{3} J_\infty \leq J_{100} \leq J_\infty$.

Transversaleffekt. $\mathfrak{B} \parallel [010]$, $H \parallel [100]$. Die Magnetisierungsprozesse sind dieselben wie im vorhergehenden Falle des Longitudinaleffektes. Jetzt aber hat man für die Spinrichtung im Falle (Q_1) am Anfang

$$s_1 = 0, \quad s_2 = \pm 1, \quad s_3 = 0,$$

d. h. nach (29) infolge $\mathfrak{B} \parallel [010]$

$$\lambda_1 = \varkappa_0 - \varkappa_1,$$

am Ende aber

$$s_1 = 1, \quad s_2 = s_3 = 0,$$

d. h.

$$\lambda_2 = \varkappa_0.$$

Für den Transversaleffekt im Teilbereich hat man also

$$\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = \varkappa_1. \tag{41}$$

In derselben Weise erhält man für die transversale Längenänderung des Teilgebiets, in dem der Prozeß (Q_2) abläuft,

$$\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = 0. \tag{42}$$

Nur die Inversion (Q_1) verursacht also die transversale Magnetostriktion, wie es auch aus Symmetrieeigenschaften des Kristalls folgt. Das relative Volumen der Teilgebiete des Kristalls, in welchem dieser Prozeß Q_1 bei gegebenem J_{100} schon abgelaufen ist, wird

$$\omega' = \frac{1}{2}\left(\frac{J_{100}}{J_\infty} - \frac{1}{3}\right). \tag{43}$$

Aus (41) und (43) folgt

$$\lambda_{100}^{\perp} = \frac{\varkappa_1}{2}\left(\frac{J_{100}}{J_\infty} - \frac{1}{3}\right). \tag{44}$$

Diese Formel gilt für das Intervall

$$\tfrac{1}{3} J_\infty \leq J_{100} \leq J_\infty.$$

2. Magnetostriktion im Falle $H \parallel [110]$. In diesem Falle hat man folgende Prozesse, die nacheinander vor sich gehen: zuerst Längsinversion:

$$\left.\begin{array}{l} J_R \parallel [\bar{1}00] \longrightarrow 0 \longrightarrow J_{R'} \parallel [100] \\ J_R \parallel [0\bar{1}0] \longrightarrow 0 \longrightarrow J_{R'} \parallel [010] \end{array}\right\} L, \tag{45}$$

dann Querinversion:

$$\left.\begin{array}{l} J_R \parallel [001] \longrightarrow 0 \longrightarrow J_{R'} \parallel [100] \\ J_R \parallel [00\bar{1}] \longrightarrow 0 \longrightarrow J_{R'} \parallel [010] \end{array}\right\} Q \tag{46}$$

und zuletzt Drehprozeß:

$$\left.\begin{array}{l} J_{R'} \parallel [100] \\ J_{R'} \parallel [010] \end{array}\right\} \nearrow J_{R''} \parallel [110]. \tag{47}$$

Longitudinaleffekt $H \parallel \mathfrak{B} \parallel [110]$ (siehe Fig. 5). a) Für L erhält man nach Formel (29) $\lambda_2 - \lambda_1 = 0$. Dieser Prozeß wird beendet für

$$J_{110} = \frac{2}{3} J_\infty \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Im Intervall

$$0 \leq J_{110} \leq \frac{\sqrt{2}}{3} J_\infty$$

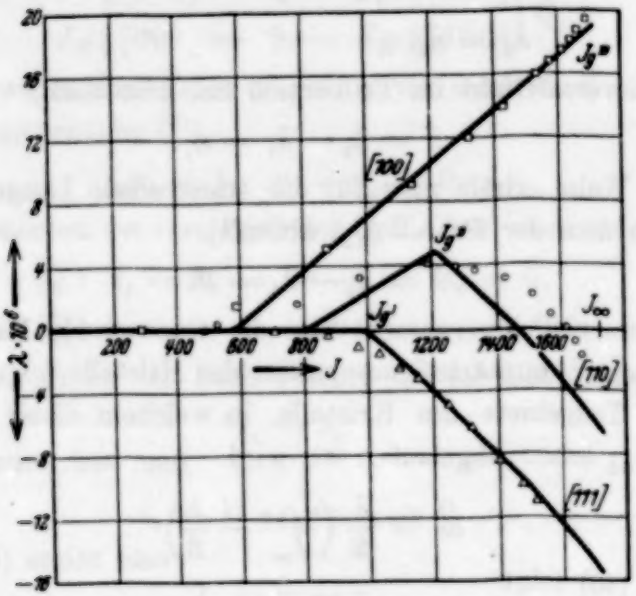


Fig. 5.

hat man also keine Längenänderung des Kristalls:

$$\underline{\lambda_{110} = 0.} \tag{48}$$

b) Für (Q) ergibt sich

am Anfang: $s_1 = s_2 = 0$, $s_3 = \pm 1$,

am Ende: $s_1 = 1$, $s_2 = s_3 = 0$ oder auch $s_2 = 1$, $s_1 = s_2 = 0$.

Setzt man diese Werte von s und die Komponenten der Meßrichtung

$$v_1 = v_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad v_3 = 0$$

in (29) ein, so erhält man

$$\lambda_1 = \varkappa_0 \quad \text{und} \quad \lambda_2 = \varkappa_0 - \frac{\varkappa_1}{2}. \tag{49}$$

Für die relative Längenänderung des Teilgebiets ergibt sich also

$$\lambda = -\frac{\varkappa_1}{2}. \tag{50}$$

Den relativen Teil ω des Kristallvolumens, welcher durch den Prozeß Q ummagnetisiert ist, kann man folgenderweise bestimmen. Die Summe der Projektionen der resultierenden Spinmomente der Teilgebiete auf die [110]-Richtung ist

$$J_{110} = \left(\frac{2}{3} + \omega\right) \cdot J_\infty \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}, \tag{51}$$

wo $\frac{2}{3}$ das relative Kristallvolumen ist, das schon durch (L) ummagnetisiert ist*. Aus (51) folgt

$$\omega = \sqrt{2}\, \frac{J_{110}}{J_\infty} - \frac{2}{3}. \tag{52}$$

Aus (50) und (52) ergibt sich die relative Längenänderung des Kristalls, die durch den Prozeß Q verursacht ist,

$$\lambda_{110} = -\varkappa_1 \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\, \frac{J_{110}}{J_\infty} - \frac{1}{3}\right). \tag{53}$$

Diese Formel gilt im Intervall

$$\frac{2}{3}\, \frac{J_\infty}{\sqrt{2}} \leq J_{110} \leq \frac{J_\infty}{\sqrt{2}}.$$

Für die Magnetostriktion des Kristalls bei der Magnetisierung bis zum ersten Knick erhält man aus (53)

$$(\lambda_{110})_{J_{110} = \frac{J_\infty}{\sqrt{2}}} = -\frac{\varkappa_1}{6}. \tag{53'}$$

c) Die Methode der Berechnung der Magnetostriktion des Kristalls, die als Resultat des Drehprozesses stattfinden wird, ist dieselbe, wie die bei der Berechnung von H_{110} (J_{110}). Am Ende der Prozesse L und Q wird eine Hälfte des Kristallvolumens parallel [100] und die andere Hälfte parallel [010] magnetisiert sein. Dann kommt der Drehprozeß hinzu. Man hat dabei für die Magnetisierungsintensität längs [110] die Formel (4). Daraus kann man φ durch J_{110} ausdrücken. Setzt man weiter in (29)

$$v_1 = v_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad v_3 = 0 \quad \text{und} \quad s_1 = \cos\varphi, \quad s_2 = \sin\varphi, \quad s_3 = 0$$

ein, so erhält man die Längenänderung des Teilgebiets nach der Drehung des resultierenden Spins um den Winkel φ, gegenüber der Würfelkante [100] oder [010]:

$$\lambda_2 = \varkappa_0 - \frac{\varkappa_1}{2} - \varkappa_2 \sin\varphi \cos\varphi. \tag{54}$$

* Ein Sechstel des gesamten Volumens ist längs [100], und ein Sechstel längs [010] invertiert. Das zweite Drittel liegt so wie so in den obigen Richtungen.

Am Anfang der Drehung hat man also

$$\lambda_1 = \varkappa_0 - \frac{\varkappa_1}{2}. \tag{55}$$

Aus (54) und (55) folgt die ausschließlich durch den Drehprozeß verursachte Längenänderung

$$\lambda = -\varkappa_2 \sin\varphi\cos\varphi. \tag{56}$$

Aus (56) und (4) oder (4′) folgt

$$\lambda_{110} = -\varkappa_2\left[\frac{J_{110}^2}{J_\infty^2} - \frac{1}{2}\right]. \tag{57}$$

Da die Längenänderung, die durch Inversion verursacht wurde, $\frac{\varkappa_1}{6}$ ist [Formel (53′)], so erhält man für die gesamte Längenänderung im Intervall $\frac{J_\infty}{\sqrt{2}} \leq J_{110} \leq J_\infty$

$$\underline{\lambda_{110} = -\frac{\varkappa_1}{6} - \varkappa_2\left[\frac{J_{110}^2}{J_\infty^2} - \frac{1}{2}\right].} \tag{58}$$

Die Formeln (48), (53) und (58) ergeben die Magnetostriktionskurve im ganzen Intervall $0 \leq J_{110} \leq J_\infty$.

3. *Magnetostriktion im Falle $H \parallel [111]$.* a) Im Intervall

$$0 \leq J_{111} \leq \frac{1}{\sqrt{3}} J_\infty$$

hat man die Übergänge

$$\begin{aligned} J_R \parallel [\bar{1}00] &\longrightarrow 0 \longrightarrow J_{R'}[100], \\ J_R \parallel [0\bar{1}0] &\longrightarrow 0 \longrightarrow J_{R'}[010], \\ J_R \parallel [00\bar{1}] &\longrightarrow 0 \longrightarrow J_{R'}[001], \end{aligned} \tag{59}$$

Dabei wird nur das Vorzeichen von s_i verändert (am Anfang $s_i = \pm 1{,}0$, am Ende $s_j = +1{,}0$) $(i = 1, 2, 3)$.

Da im Falle $\mathfrak{B} \parallel [111]$, d. h. $v_1 = v_2 = v_3 = \frac{1}{3}$, die Formel (29) in s_i symmetrisch ist, so wird λ von den Vorzeichen von den s_i sowie davon, welche s_i gleich Eins und welche Null sind, unabhängig. Demzufolge ergibt sich

$$\lambda_3 - \lambda_1 = 0.$$

Für die Magnetostriktion im Intervall

$$0 \leq J_{111} \leq \frac{J}{\sqrt{3}}$$

hat man

$$\underline{\lambda_{111} = 0.} \tag{60}$$

b) Im Intervall

$$\frac{J}{\sqrt{3}} \leq J_{111} \leq J_\infty$$

ist die Magnetisierung des Kristalls durch den Drehprozeß

$$\left.\begin{aligned} J_{R'} &\| [100] \\ J_{R'} &\| [010] \\ J_{R'} &\| [001] \end{aligned}\right\} \nearrow J_{R''} \| [111] \tag{61}$$

verursacht. Setzt man in (29)

$$v_1 = v_2 = v_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

und benutzt (13), so ergibt sich

$$\lambda_2 = \varkappa_0 - \frac{\varkappa_1}{3} - \frac{2\varkappa_2}{3}\left(\sqrt{2}\sin\varphi\cos\varphi + \frac{1}{2}\sin^2\varphi\right). \tag{62}$$

Am Anfang des Drehprozesses ($\varphi = 0$) hat man nach (62)

$$\lambda_1 = \varkappa_0 - \frac{\varkappa_1}{3}. \tag{62'}$$

Aus (62) und (62') erhält man also für die Längenänderung der sämtlichen Teilgebiete des Kristalls, und damit auch des Kristalls selbst

$$\lambda_{111} = -\frac{2}{3}\varkappa_2\left(\sqrt{2}\sin\varphi\cos\varphi + \frac{1}{2}\sin^2\varphi\right) \tag{63}$$

oder nach (15) oder (15')

$$\lambda_{111} = -\varkappa_2\left(\frac{J_{111}^2}{J_\infty^2} - \frac{1}{3}\right). \tag{64}$$

Diese Formel gilt im Intervall

$$\frac{J}{\sqrt{3}} \leq J_{111} \leq J_\infty.$$

Die Formeln (60) und (64) ergeben die Magnetostriktionskurve im gesamten Intervall $0 \leq J_{111} \leq J_\infty$.

Vergleich mit den Messungsergebnissen.

Betrachtet man die Formeln (31) und (39), so sieht man, daß man zur Berechnung der $\lambda_{100}(J_{100})$-Kurve nur eine Konstante $\varkappa_1$ zu kennen braucht. Ist $\varkappa_1 \neq 0$, so hat man für $J_{100} = \frac{1}{3}J_\infty$ einen Knick. Nach (31) und (39) gilt nämlich

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{d\lambda_{100}}{dJ_{100}}\right)_{J_{100}=\frac{1}{3}J_\infty-0} &= 0, \\ \left(\frac{d\lambda_{100}}{dJ_{100}}\right)_{J_{100}=\frac{1}{3}J_\infty+0} &= -\frac{\varkappa_1}{J_\infty}. \end{aligned}\right\} \tag{65}$$

Dieser Knick ist von Bedeutung, da er dem Anfang des Q-Prozesses (Querinversion) entspricht. [Auch für $\lambda_{110}(J_{110})$ hat man einen solchen Knick, siehe Tabelle 1.] Die Knicke, die bisher experimentell an den Magnetisierungskurven festgestellt wurden, entsprechen dem Anfang des Drehprozesses.

Zur Berechnung der $\lambda_{111}(J_{111})$-Kurve braucht man auch nur eine einzige Konstante $\varkappa_2$ und hat auch nur einen einzigen Knick $\left(\text{für } \frac{J_\infty}{\sqrt{3}}\right)$.

Mit veränderten $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ ändern die Kurven $\lambda_{100}(J_{100})$ und $\lambda_{111}(J_{111})$ nur ihren Maßstab, nicht aber den allgemeinen Verlauf.

Anders ist es mit der $\lambda_{110}(J_{110})$-Kurve. Zu ihrer Berechnung [Formeln (58) und (58)] braucht man beide Konstanten $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, und sie hat zwei Knicke (siehe Tabelle 1). Ihr allgemeiner Verlauf hängt in

Tabelle 1.

Lage des Knickes	$H \parallel$		
	[100]	[110]	[111]
J_Q	$\frac{1}{3} J_\infty$	$\frac{2}{3} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} J_\infty$	—
J_D	—	$\frac{1}{\sqrt{2}} J_\infty$	$\frac{1}{\sqrt{3}} J_\infty$

(Der Index bei J zeigt, welcher Prozeß für dieses J anfängt.)

erster Linie davon ab, ob $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ dieselben Vorzeichen haben oder nicht. Wird für $\varkappa_1$, $\varkappa_2$ die Bedingung

$$\frac{1}{\sqrt{2}} < \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - \frac{1}{3}\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}} < 1 \tag{66}$$

erfüllt, so wird die $\lambda_{110}(J_{110})$-Kurve die Abszissenachse (J_{110}) schneiden; man erhält dann einen „Villaripunkt“ $(\lambda_{J_{110}=J_v}=0)$. Für seine Lage gilt

$$J_v = J_\infty \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - \frac{1}{3}\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}}. \tag{67}$$

Die zwei Konstanten $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, die man zur Berechnung der sämtlichen Magnetisierungskurven für gegebene Temperatur braucht, kann man aus den beiden Zahlenwerten λ_{100} und λ_{111} für $J_{100} = J_{111} = J_\infty$ bestimmen. Es ergibt sich nach den Formeln (40) und (64)

$$\left.\begin{aligned} \varkappa_1 &= -\tfrac{3}{2}\,(\lambda_{100})_{J_{100}=J_\infty}, \\ \varkappa_2 &= -\tfrac{3}{2}\,(\lambda_{111})_{J_{111}=J_\infty}. \end{aligned}\right\} \tag{68}$$

Die nach den Formeln (31), (40), (48), (53), (58), (60), (64) berechneten Kurven sind in Fig. 5 dargestellt. Dabei wurde für Zimmertemperatur

$$\left.\begin{aligned}(\lambda_{100})_{J_{100}=J_\infty} &= 19{,}0\cdot 10^{-6},\\ (\lambda_{111})_{J_{111}=J_\infty} &= -16{,}0\cdot 10^{-6}.\end{aligned}\right\} \tag{69}$$

genommen, und zur Auswertung der Koeffizienten $\varkappa_1$, $\varkappa_2$ die Formel (68) benutzt.

Zum Vergleich mit der Erfahrung wurden die Messungsergebnisse von Webster* benutzt.

Über den Einfluß der Temperatur auf die Magnetostriktion.

Die Erfahrung zeigt, daß die Temperatur nicht nur die Größe der Magnetostriktion, sondern auch ihr Vorzeichen sowie den allgemeinen Verlauf der Magnetostriktionskurve ändert. Um den Charakter dieser wichtigen Einflüsse zu zeigen, wollen wir hier zuerst $(\lambda_{100})_{J_{100}=J_\infty}$ und $(\lambda_{111})_{J_{111}=J_\infty}$ oder, was dasselbe ist, die Koeffizienten $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ für $t = -273°$ theoretisch, d. h. ohne Benutzung irgendwelcher Messungsergebnisse, ableiten. Da die Koeffizienten $\varkappa_1$, $\varkappa_2$ für $t = 20°$ erfahrungsgemäß bekannt sind [Formeln (68) und (69)], werden wir dann imstande sein vorauszusehen, wie die Magnetostriktion mit abnehmender Temperatur sich ändern muß.

Nimmt man in erster Annäherung an, daß der Kristall elastisch isotrop ist, so erhält man nach der Formel (32a)**

$$\left.\begin{aligned}\varkappa_1 &= c_1\,\frac{N\mu^2}{a^3}\,\frac{1+\sigma}{E}\\ \text{und}\qquad \varkappa_2 &= 4\,c_4\,\frac{N\mu^2}{a^3}\cdot\frac{1+\sigma}{E}.\end{aligned}\right\} \tag{70}$$

Hier sind:

μ das magnetische Dipolmoment des Atoms,

$2N$ die Zahl der Atome im Kubikzentimeter (körperzentriertes Gitter),

E, σ der Elastizitätsmodul und die Poissonsche Konstante,

a die Gitterkonstante,

c_1 und c_2 die dimensionslosen Koeffizienten, die nur von der Gitterstruktur abhängen. Sie wurden für körperzentrierte Gitter bis auf einige Promille berechnet und haben die Werte

$$\left.\begin{aligned}c_1 &= 1{,}35,\\ c_2 &= 15{,}84.\end{aligned}\right\} \tag{70'}$$

* W. L. Webster, Proc. Roy. Soc. London (A) **109**, 570, 1925.

** N. Akulov, ZS. f. Phys. **52**, 389, 1928.

Zieht man in Betracht, daß $2N\mu = J_\infty$ und $\frac{1}{a^3} = N$ (körperzentriertes Gitter) ist, so erhält man

$$4\frac{N\mu^2}{a^3} = J_\infty^2. \tag{70''}$$

Nimmt man $J_\infty = 1740$, $E = 2 \cdot 10^{12}$, $\sigma = 0{,}3$, so ergibt sich nach (70), (70'), (70'') (für $t = -273^0$)

$$\left.\begin{aligned} \varkappa_1 &= 0{,}67 \cdot 10^{-6}, \\ \varkappa_2 &= 31{,}2 \cdot 10^{-6}. \end{aligned}\right| \tag{71}$$

Da die Magnetostriktion bei niedrigen Temperaturen nur am Polykristall gemessen wurde, benutzen wir zum quantitativen Vergleich mit der Erfahrung die Formel*

$$\bar{\lambda} = \tfrac{2}{5}\lambda_{100} + \tfrac{3}{5}\lambda_{111}, \tag{72}$$

wo $\bar{\lambda}$ die Magnetostriktion des Polykristalls bedeutet. Diese Formel gilt nur für $J = J_\infty$ streng.

Nach den Formeln (68) und (72) erhält man bei Benutzung von (71) für $t = -273^0$

$$\underline{\bar{\lambda}_{J=J_\infty} = -12{,}6 \cdot 10^{-6}}. \tag{73}$$

Zum Vergleich wollen wir zunächst für $t = 20^0$ die Größe der Magnetostriktion des Polykristalls abschätzen. Dazu verwenden wir die Meßergebnisse am Einkristall (69) bei derselben Temperatur, und führen den Übergang zum Polykristall mittels (72) aus. Dabei ergibt sich

$$\bar{\lambda}_{J=J_\infty} = -2 \cdot 10^{-6}. \tag{74}$$

Wie man durch Vergleich von (74) mit (73) sieht, ändert sich der Absolutwert von $\bar{\lambda}$ mit abnehmender Temperatur ($t = 20^0 \longrightarrow t = -273^0$) stark, und zwar wächst er. Dieser Schluß steht in Übereinstimmung mit den Messungsergebnissen an Polykristallen (Fig. 6).

Zum quantitativen Vergleich kann man den Wert (74) nicht benutzen, denn die Messungsergebnisse für Einkristalle sind nicht sicher, und schon kleine Abweichungen in $(\lambda_{100})_{J_{100}=J_\infty}$ und $(\lambda_{111})_{J_{111}=J_\infty}$ werden $\bar{\lambda}_{J=J_\infty}$ stark ändern.

Viel wichtiger ist es aber, die theoretisch für $t = -273^0$ abgeleiteten Koeffizienten $\varkappa_1$, $\varkappa_2$ und $\bar{\lambda}_{J=J_\infty}$ [Formeln (71), (73)] durch die Messungsergebnisse zu verifizieren, denn dann wird es klar, inwieweit die magne-

* N. Akulov, ZS. f. Phys. **66**, 533, 1930.

tischen Dipolkräfte zwischen den Atomen für die Magnetostriktion verantwortlich sind.

In Fig. 6 sind die Messungsergebnisse von Honda für verschiedene Temperaturen (für $H = 900$ Gauß) und auch der Wert (73) aufgetragen.

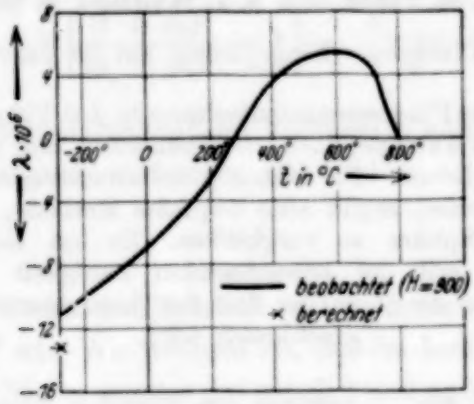


Fig. 6.

Zieht man die Kompliziertheit der Aufgabe und die Schwierigkeit der Messungen in Betracht, so sieht man, daß die Übereinstimmung sehr befriedigend ist, soweit man eine geringe Extrapolation in diesem Falle zulassen darf. Eine kleine Abweichung kann dadurch erklärt werden daß bei $H = 900$ die Sättigung des Polykristalls nicht völlig erreicht wird

Königsberg, II. Physikalisches Institut.

Über die Wirkungssphäre der Auslöschungsvorgänge in den fluoreszierenden Flüssigkeiten.

Von **J. M. Frank** und **S. J. Wawilow** in Moskau.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Februar 1931.)

Die frühere Theorie der Fluoreszenzauslöschung in den Flüssigkeiten wird durch die Einführung der Wirkungssphäre verallgemeinert und mit den älteren und neuen Versuchen verglichen. Die Messung der anwachsenden Polarisation, die die Auslöschung begleitet, ergibt eine bequeme Methode, die Wirkungssphäre mit der kinetischen Sphäre zu vergleichen. Es hat sich gezeigt, daß die Wirkungssphäre sich mit der anwachsenden Zähigkeit des Lösungsmittels verändert, woraus auf die Rolle der Zeit des Zusammenwirkens der Moleküle geschlossen wird.

Die Auslöschung der Fluoreszenz von flüssigen Lösungen durch Zusatz von fremden Stoffen, durch Erwärmung oder Vergrößerung der Konzentration kann umkehrbar oder nichtumkehrbar vor sich gehen. Es liegt nahe, die umkehrbare Auslöschung durch die Stöße zweiter Art zu erklären. Es wurde früher gezeigt*, daß im Falle der Auslöschung der Fluoreszenz von Farbstofflösungen durch KJ diese Auffassung zu befriedigenden Resultaten führt, indem die nach der Theorie für kleine Konzentrationen von KJ in den wässerigen Lösungen berechnete mittlere Lebensdauer τ_0 der angeregten Moleküle mit der direkt gefundenen übereinstimmt. Es zeigte sich aber gleichzeitig, daß im Falle großer Konzentrationen von KJ die Auslöschung nach einem abweichenden Gesetz verläuft. Außerdem ist die berechnete τ_0 in Glycerinlösungen sehr bedeutend von der direkt bestimmten verschieden. In der vorliegenden Arbeit wird ein Versuch gemacht, die frühere Theorie zu verallgemeinern und die Ergebnisse werden mit den älteren sowie auch den neuen Versuchen verglichen.

§ 1. Es wurde früher stillschweigend angenommen, daß die Wirkungssphäre der Stöße zweiter Art in den Flüssigkeiten mit der kinetischen Sphäre identisch ist. Jetzt wollen wir diese Voraussetzung fallen lassen. Im Einklang mit der Erfahrung auf dem Gebiete der Fluoreszenz von Gasen nehmen wir an, daß die Wirkungssphäre der angeregten Moleküle auch in den Flüssigkeiten im allgemeinen größer als die kinetische Sphäre ist. Die Dimensionen dieser Sphäre müssen von der Art der zusammenwirkenden Moleküle, eventuell auch von der des Lösungsmittels abhängig werden.

---

* S. J. Wawilow, ZS. f. Phys. **53**, 665, 1929.

Es sei r der Radius der Wirkungssphäre, σ_1 und σ_2 die kinetischen Radien der zusammenstoßenden Moleküle. Es sei weiter ω das Volumen der Wirkungssphäre, in welche die löschenden Moleküle eindringen können. Es ist leicht zu ersehen, daß

$$\omega = \frac{4}{3}\pi(\sigma_1 + \sigma_2)^3\left[\frac{(r+\sigma_2)^3}{(\sigma_1+\sigma_2)^3} - 1\right] = \frac{4}{3}\pi(\sigma_1+\sigma_2)^3[z^3 - 1]. \quad (1)$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß im Volumen ω kein löschendes Molekül am Anfang der Anregung vorhanden ist, wird

$$e^{-\omega N c}, \quad (2)$$

wo N die Zahl der löschenden Moleküle in 1 g der Substanz und c die Konzentration in g/cm³ ist. Wir nehmen an, daß im Innern von ω die Wahrscheinlichkeit eines Stoßes zweiter Art gleich 1 und außerhalb von ω gleich 0 ist. Diese Vorstellung kann natürlich nur als erste Annäherung gebraucht werden. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß während der Zeit t vom Anfang der Anregung an kein löschendes Molekül in ω eingedrungen ist, wird

$$e^{-\frac{t}{T}}, \quad (3)$$

wo T die mittlere Zeit ist, die zwischen dem Anfang der Anregung und dem ersten Stoß verläuft. Endlich wird die Wahrscheinlichkeit dafür, daß zur Zeit zwischen t und $t + dt$ die spontane Emission stattfindet,

$$e^{-\frac{t}{\tau_0}} dt. \quad (4)$$

Die gesamte Wahrscheinlichkeit der spontanen Emission zwischen t und $t + dt$ wird demzufolge

$$e^{-\omega_0 N c} e^{-t\left(\frac{1}{T} + \frac{1}{\tau_0}\right)} dt \quad (5)$$

und die Lichtsumme

$$L = J_0 e^{-\omega N c} \int_0^\infty e^{-t\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\tau_0}\right)} dt = J_0 e^{-\omega N c} \frac{\tau_0 T}{T + \tau_0}.$$

Wenn keine löschende Substanz in der Lösung vorhanden ist, so wird

$$L_0 = J_0 \int_0^\infty e^{-\frac{t}{\tau_0}} dt = J_0 \tau_0$$

und
$$\frac{L_0}{L} = e^{\omega Nc}\left(1 + \frac{\tau_0}{T}\right). \tag{6}$$

Der Ausdruck für T wurde früher nach der Theorie der Brownschen Bewegung abgeleitet*, er ist nämlich

$$T = \frac{1}{8\pi D\sigma Nc}.$$

In unserem Falle wird

$$\sigma = \frac{r + \sigma_2}{2}$$

und, wie früher der Diffusionskoeffizient,

$$D = \frac{D_1 + D_2}{2} = \frac{\varkappa\Theta}{12\pi\eta}\left(\frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{\sigma_2}\right)$$

($\varkappa$ die Boltzmannsche Konstante, θ die absolute Temperatur und η die Zähigkeit). Die Auslöschungsformel (6) nimmt also folgende endgültige Form an:

$$\frac{L_0}{L} = e^{\omega Nc}\left[1 + \frac{\tau_0 Nc\varkappa\Theta z(\sigma_1 + \sigma_2)^2}{3\eta\sigma_1\sigma_2}\right], \tag{7}$$

wo

$$z = \frac{r + \sigma_1}{\sigma_1 + \sigma_2}.$$

Wenn Nc ziemlich klein ist, so wird

$$\frac{L_0}{L} \approx 1 + \frac{\tau_0 Nc\varkappa\Theta z[\sigma_1 + \sigma_2]^2}{3\eta\sigma_1\sigma_2} + \omega Nc. \tag{8}$$

In diesem Falle sind also L_0/L und c linear voneinander abhängig in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Man sieht andererseits, daß, wenn $\omega \neq 0$ ist, die Fluoreszenz auch in einer festen Lösung ausgelöscht wird.

§ 2. Um die Formel (7) mit der Erfahrung zu vergleichen, nehmen wir die Angaben von Jette und West**. Im Falle der Auslöschung von Uranin-Wasserlösung in Anwesenheit von KJ (Fig. 1) verläuft L_0/L im Gebiet der kleinen Konzentrationen von KJ geradlinig in Abhängigkeit von c und die Neigung der Geraden stimmt mit dem theoretischen Werte derselben überein, indem in der Formel (8) $\omega \sim 0$ und $z \sim 1$ eingesetzt wird

* S. J. Wawilow, ZS. f. Phys. **50**, 52, 1928; **53**, 665, 1929; M. A. Leontowitsch, ebenda **50**, 58, 1928.

** Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 294, 1928.

Bei großen Konzentrationen weicht aber L_0/L sehr bedeutend von der Geradlinigkeit ab. Wenn diese Abweichungen nicht durch Versuchsfehler verursacht sind*, so lassen sie sich durch eine endliche Größe von ω erklären. Indem man für ω den Wert $2{,}5 \cdot 10^{-21}$ einsetzt (woraus $z = 1{,}07$ wird) erhält man nach (7) eine gute Übereinstimmung der berechneten und der gemessenen Kurve (die kleinen Kreise in der Fig. 1).

Als anderes Beispiel nehmen wir die Messungen von Jette und West für die Auslöschung von Chininbisulfat durch KJ im Wasser (Fig. 2). Die Auslöschungskurve bei kleinen Konzentrationen geht wieder geradlinig, weiter aber krümmt sie sich sehr stark nach oben. Die aus den Angaben von Jette und West früher berechnete $\tau_0 = 7{,}5 \cdot 10^{-8}$ ist wesentlich

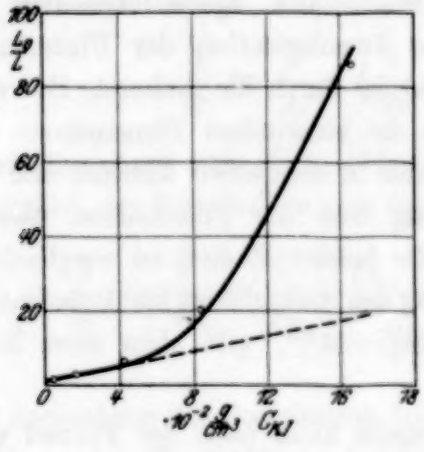


Fig. 1.

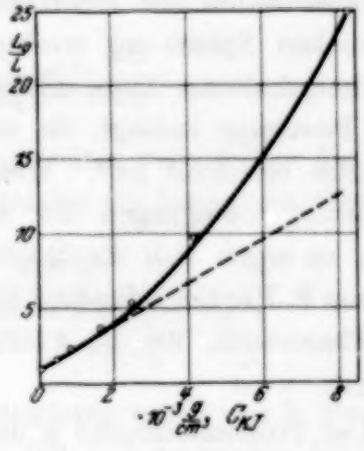


Fig. 2.

höher als die für dieselbe Substanz aus den Polarisationsmessungen gefundene $\tau_0 = 4 \cdot 10^{-8}$**. Wir sind also berechtigt, anzunehmen, daß die Wirkungssphäre wesentlich größer als die kinetische Sphäre ist. Indem man (1) in (8) einsetzt und die kubische Gleichung nach z auflöst, erhält man

$$z = \sqrt[3]{\frac{y + v_0}{2 v_0}}\left[\sqrt[3]{1 + \sqrt{1 + \frac{h^3}{9 \pi \eta^3 (y + v_0)^2}}} + \sqrt[3]{1 - \sqrt{1 + \frac{h^3}{9 \pi \eta^3 (y + v_0)^2}}}\right], \quad (9)$$

wo

$$y = \frac{\frac{L_0}{L} - 1}{Nc}; \quad v_0 = \frac{4}{3}\pi (\sigma_1 + \sigma_2)^3; \quad h = \frac{\tau_0 \varkappa \Theta (\sigma_1 + \sigma_2)}{3 \sigma_1 \sigma_2}. \quad (10)$$

* Nach Messungen von Fräulein S. Vitte (F. Perrin, La fluorescence des solutions. Thèse. Paris 1929, S. 97) verläuft L_0/L für die Auslöschung von Fluorescein geradlinig bei einer viel größeren Änderung der Konzentration von KJ.

** F. Perrin, ebenda S. 91.

Zur Berechnung von h nehmen wir für τ_0 den oben angeführten Wert von F. Perrin $4 \cdot 10^{-8}$, für σ_1 (nach F. Perrin) $5{,}8 \cdot 10^{-8}$ und für σ_2 (Halbdurchmesser des J-Ions) $\sim 1{,}8 \cdot 10^{-8}$. Dann folgt nach den Messungen von Jette und West für die kleinen Konzentrationen von KJ: $z = 2{,}27$, $\omega = 2{,}0 \cdot 10^{-20}$. Die nach (7) mit diesen Konstanten berechneten L_0/L sind in der Fig. 2 durch kleine Kreise bezeichnet, sie fallen gut mit den gemessenen Werten zusammen. Der eingeführte Begriff der Wirkungssphäre reicht also zur Erklärung der Löschungskurve in ihrem ganzen Verlauf aus.

§ 3. Für die Berechnung der mittleren Lebensdauer nach der Auslöschung ist die Wirkungssphäre von Bedeutung, andererseits ergeben die Messungen der Polarisation der Fluoreszenz die Möglichkeit, τ_0 bei Kenntnis der kinetischen Sphäre zu ermitteln. Die Depolarisation der Fluoreszenz (bei festgehaltener Anregungswellenlänge) ist durch die drehende Brownsche Bewegung bedingt, die nur durch die kinetischen Dimensionen der Moleküle bestimmt ist*. Wenn man also in demselben Medium und bei denselben Bedingungen die Auslöschung und die Polarisation messen kann, so ergibt sich die Möglichkeit, die beiden Radien zu vergleichen. Die von F. Perrin gefundene Erscheinung des Anwachsens der Polarisation der Fluoreszenz, die die Auslöschung begleitet**, gibt eben diese Möglichkeit.

Der Polarisationsgrad p der Fluoreszenz kann nach der Formel von F. Perrin folgenderweise ausgedrückt werden:

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right) \tau \frac{\varkappa \Theta}{v \cdot \eta}, \tag{11}$$

wo p_0 die Grenzpolarisation ist, die als eine empirische Konstante behandelt werden kann, v ist das Volumen der kinetischen Sphäre $\frac{4}{3}\pi\sigma_1^3$. Im Falle der Auslöschung, z. B. durch Zusatz von KJ, verkürzt sich τ, da die langlebigen Moleküle größere Wahrscheinlichkeit haben, ausgelöscht zu werden.

Es wurde von F. Perrin*** ein Versuch gemacht, aus einigen allgemeinen Voraussetzungen den Satz abzuleiten, daß

$$\frac{L}{L_0} = \frac{\tau}{\tau_0} \tag{12}$$

---

* W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **32**, 307, 1925; F. Perrin, C. R. **180**, 581, 1925; **182**, 219, 1926; Journ. de phys. **7**, 390, 1926.

** F. Perrin, Thèse S. 97.

*** Thèse S. 27.

ist. Es ist aber leicht zu ersehen, daß dieser Satz nur im Falle $\omega = 0$ streng gültig werden kann. Nach (5) klingt Fluoreszenz nach dem Gesetz

$$J_0 e^{-\omega N c} e^{-t\left(\frac{1}{T}+\frac{1}{\tau_0}\right)} dt$$

ab, woraus

$$\tau = \frac{\tau_0 T}{T + \tau_0}$$

oder nach (6)

$$\frac{L}{L_0} = \frac{\tau}{\tau_0} e^{-\omega N c}. \tag{13}$$

Nur wenn $\omega N c$ genügend klein ist, wird (12) angenähert erfüllt. Aus (11) und (13) erhält man:

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right)\tau_0 \frac{L}{L_0} e^{\omega N c} \frac{\varkappa \Theta}{v\eta}. \tag{14}$$

Durch Einsetzen von (7) in (14) erhält man weiter unmittelbar die Abhängigkeit der Polarisation von der Konzentration des löschenden Stoffes:

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right) \frac{\tau_0 \varkappa \Theta}{v\eta\left(1 + \frac{\tau_0 N c \varkappa \Theta z (\sigma_1 + \sigma_2)^2}{3\eta\sigma_1\sigma_2}\right)}. \tag{15}$$

Das Anwachsen der Polarisation bei der Auslöschung wurde von F. Perrin in Fluorescein-Wasserlösung bei Zusatz von KJ in sehr großen Konzentrationen festgestellt. Die nach der Auslöschung berechnete τ_0 stimmt dabei mit der direkt ermittelten Lebensdauer. Indem man aber die Formel (14) mit der Annahme anwendet, daß $\omega = 0$, erhält man $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-8}$, also etwa zweimal größer als den wirklichen Wert. Es war von Interesse zu entscheiden, ob diese Diskrepanz prinzipieller Art ist oder sich durch zufällige Versuchsfehler oder durch die großen angewandten Konzentrationen erklären läßt. Zu diesem Zweck wurden die Messungen der Polarisation und der Auslöschung in einer Rhodamin-Wasserlösung* in Anwesenheit von KJ ausgeführt. Die Fluoreszenz von Rhodamin im Wasser ist schon ohne KJ merklich polarisiert und man konnte erwarten, daß in diesem Falle das Anwachsen der Polarisation bei kleinen Konzentrationen von KJ meßbar wird. Zur Anregung der Fluoreszenz diente eine Punktlicht- oder Quarz-Hg-Lampe mit grünem Lichtfilter. Die Aus-

* Das benutzte Rhodamin (British Drogue House) unterschied sich nach seinem τ_0 von dem Rhodamin B (Bayer), das in den früheren sowie auch den in § 4 beschriebenen Versuchen benutzt wurde.

löschung sowie die Polarisation wurden photometrisch gemessen. An der Eintrittsblende des Photometers wurde ein Glansches Prisma angebracht, das sich bei den Auslöschungsmessungen immer in derselben Stellung befand, bei den Polarisationsversuchen aber gedreht werden konnte. Aus dem Verhältnis der Intensitäten bei horizontaler bzw. vertikaler Stellung des Glanschen Prismas konnte der Polarisationsgrad ermittelt werden. Die Anregung geschah mit polarisiertem Licht. In der Tabelle 1 und in den Fig. 3 und 4 sind die Resultate angeführt. Im Unterschied von Fluorescein vergrößert sich die Polarisation schon bei kleinen Konzentrationen von KJ. Wenn man L_0/L graphisch als Funktion von c aufträgt (Fig. 3),

Tabelle 1.

$C_{KJ} \cdot 10^3$ . . .	0	7,85	15,4	29,6	42,4
L/L_0	1	0,82	0,71	0,58	0,47
$1/p$	15,6	13,4	11,7	10,0	8,67

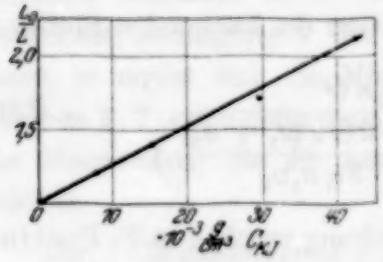


Fig. 3.

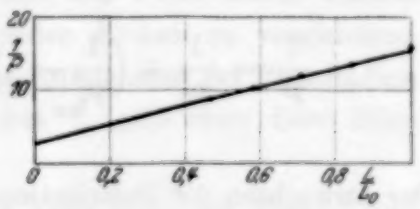


Fig. 4.

so erhält man eine Gerade und die nach (8) berechnete τ_0 ist $1{,}0 \cdot 10^{-9}$ (bei der Annahme, daß $\omega \sim 0$, $z \sim 1$ ist). Andererseits verändert sich $1/p$ als Funktion von L/L_0 auch geradlinig (Fig. 4). Nach (14) erhält man daraus $\tau_0 = 1{,}2 \cdot 10^{-9}$. In den Fehlergrenzen des Versuchs sind also die Wirkungssphäre der Stöße zweiter Art sowie die kinetische Sphäre deshalb praktisch dieselben.

Um eine merkliche Polarisation bei kleinen Konzentrationen von KJ auch in der Fluoresceinlösung erscheinen zu lassen, wurden einige Messungen in der Lösung von Fluorescein im Wasser mit Glycerin gemacht ($\eta = 5{,}65 \cdot 10^{-2}$). Die Resultate sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

$C_{KJ} \cdot 10^3$ . . .	0	4,95	9,8	16,9	23,8
L/L_0	1	0,83	0,71	0,63	0,53
$1/p$	9,1	8,2	7,0	6,6	6,0

Daraus berechnet sich nach den Polarisationsmessungen τ_0 zu $5{,}2 \cdot 10^{-9}$ und nach der Auslöschung zu $8{,}8 \cdot 10^{-9}$. Da nun nach den direkten Versuchen von Gaviola* die Lebensdauer im Wasser und im Glycerin für Fluorescein dieselbe bleibt, so läßt sich das scheinbare Anwachsen von τ_0 nur durch eine Vergrößerung der Wirkungssphäre mit zunehmender Zähigkeit erklären, wenigstens wenn chemische Einwirkungen des Lösungsmittels als ausgeschlossen angenommen werden dürfen. Diese vermutliche Zunahme der Wirkungssphäre beeinflußt viel weniger die Polarisation als die Auslöschung, wie aus (7) und (14) zu ersehen ist.

§ 4. Zur Aufklärung des Zusammenhanges der Wirkungssphäre und der Zähigkeit wurde eine Reihe der Auslöschungsversuche in Lösungsmitteln von möglichst verschiedener chemischer Zusammensetzung und Zähigkeit angestellt. In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse solcher Versuche

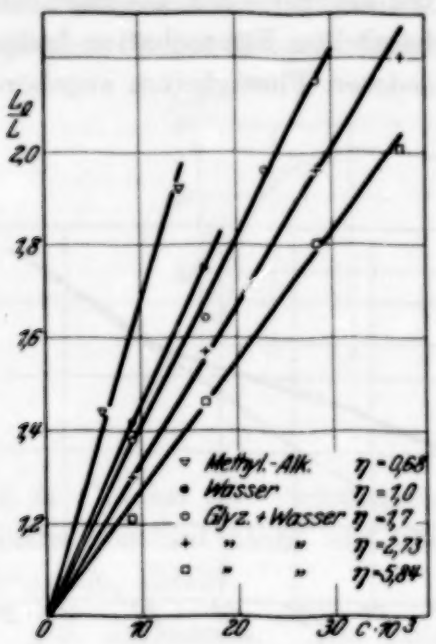


Fig. 5.

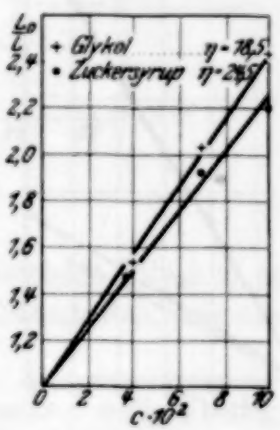


Fig. 6.

mit Rhodamin B (Bayer) in Anwesenheit von KJ angeführt. Die Zähigkeit wurde hauptsächlich mit dem Ostwaldschen Viskosimeter gemessen. In allen Fällen ergab sich im benutzten Intervall der Konzentrationen von KJ L_0/L als linear von c abhängig (Fig. 5, 6, 7), so daß die Formel (7) verwendet werden konnte. In der Fig. 8 ist die Auslöschung $y = \dfrac{\frac{L_0}{L} - 1}{Nc}$ nach der Tabelle 3 als Funktion von $1/\eta$ aufgetragen. Die gestrichelte Gerade entspricht dem theoretischen Falle $\omega = 0$. Man sieht aus der Figur,

* E. Gaviola, ZS. f. Phys. **42**, 862, 1927.

Tabelle 3.

Lösungsmittel	$\eta \cdot 10^2$	$\frac{\frac{L_0}{L}-1}{Nc} \cdot 10^{20}$	z
Methylalkohol	0,74	2,0	1,07
Wasser	1,08	1,25	1,00
Wasser + Glycerin	1,84	1,08	1,26
„ „	2,95	0,93	1,36
„ „	5,90	0,75	1,50
Glykol	20,0	0,40	1,40
Zuckersirup	26,5	0,36	1,39
Wasser + Glycerin	46,1	0,22	1,28
Glycerin	227	0,081	1,13
Zuckersirup	1900	0,069	1,12

daß die Veränderung von y nur durch die Zähigkeit des Lösungsmittels und wenig wahrscheinlich durch seine chemischen Eigenschaften bedingt ist, da alle Punkte, die den sehr verschiedenen Flüssigkeiten angehören,

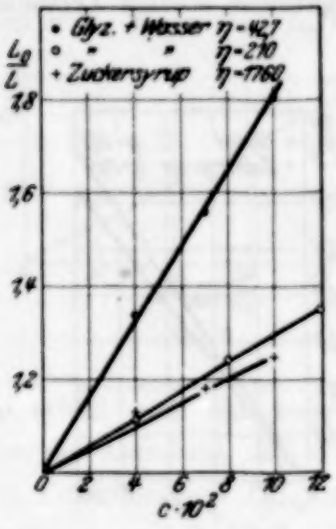


Fig. 7.

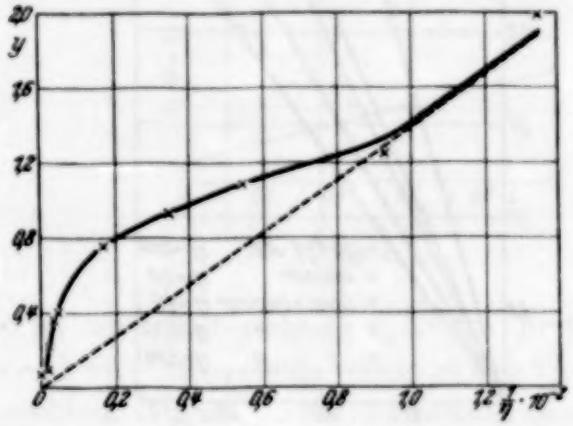


Fig. 8.

sich derselben Zähigkeitskurve glatt einordnen. Wegen der schlechten Löslichkeit von KJ in wenig zähen Flüssigkeiten gelingt es schwer, die Auslöschungsversuche in Aceton, Äther usw. auszuführen. Einige vorläufige Versuche zeigen aber, daß in diesen Flüssigkeiten die Wirkungssphäre mit der kinetischen zusammenfällt.

Die Angaben der Tabelle 3 erlauben, die relativen Radien z der Wirkungssphäre nach (9) zu berechnen. Die solcherweise ermittelten z sind in der letzten Spalte der Tabelle 3 angeführt und in der Fig. 9 graphisch dargestellt. Es ergibt sich, daß z mit zunehmender Zähigkeit schnell ansteigt, ein Maximum erreicht und dann sehr langsam abnimmt, indem es

Tabelle 4.

Flüssigkeit	$y \cdot 10^{26}$	$\eta \cdot 10^2$	z
Wasser	90,5	1,08	1,84
Wasser + Glycerin	6,1	6,15	1,98
Glycerin	4,0	700	1,02

einer bestimmten Grenze zustrebt. Ähnliche Resultate wurden bei einigen orientierenden Versuchen auch für Fluorescein, Magdalarot und Chininbisulfat gefunden. Wie in § 2 erwähnt wurde, ist die Wirkungssphäre der letztgenannten Substanz schon im Wasser viel größer als die kinetische Sphäre, deswegen schien es von Interesse zu sein, die Abhängigkeit der Auslöschung von der Zähigkeit auch in dieser Hinsicht zu verfolgen. Die Ergebnisse einiger Versuche finden sich in der Tabelle 4. Man sieht daraus,

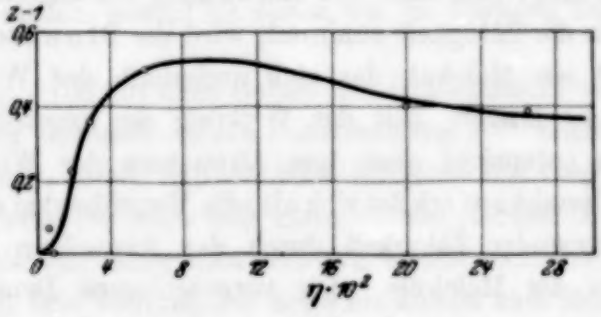


Fig. 9.

daß der Radius der Wirkungssphäre mit zunehmender Zähigkeit anfangs beinahe konstant bleibt und bei sehr großen Zähigkeiten, wie auch für Rhodamin, abfällt.

§ 5. Diskussion. Die mitgeteilten Tatsachen und Überlegungen führen uns zu dem Schluß, daß die Wirkungssphäre als ein maßgebender Parameter in die Theorie der Auslöschung eingeführt werden kann. Die Wirkungssphäre erklärt jedenfalls einige Tatsachen, die früher der Theorie zu widersprechen schienen.

Die im letzten Paragraphen dargelegten Tatsachen lassen im Rahmen des hier vertretenen Standpunktes kaum eine andere Deutung zu, als die Änderung der Wirkungssphäre als Funktion der Zähigkeit des Lösungsmittels. Am einfachsten könnte man vermuten, daß die Vergrößerung der Dimensionen des angeregten Moleküls in den zähen Medien sich durch eine allmählich zunehmende Hülle der Moleküle des Lösungsmittels erklärt, die vom angeregten Molekül angezogen sind. Dagegen sprechen aber ganz bestimmt die Erscheinungen der Polarisation der Fluoreszenz. Die im

Wasser, im Glycerin und in den Medien der mittleren Zähigkeit gemessene Polarisation entspricht der gewöhnlichen kinetischen Sphäre, und indem die letzte unverändert bleibt (vgl. § 2), nimmt die Wirkungssphäre der Stöße zweiter Art sehr bedeutend zu.

Dieser Tatbestand läßt nun vermuten, daß die Zeit des Zusammenwirkens der stoßenden Moleküle eine wichtige Rolle spielen kann. Nach dem Grundgedanken der quantenmechanischen Deutung* des Anwachsens der Wirkungssphäre bei den Stößen zweiter Art in Gasen darf man diese Stöße als eine Resonanzerscheinung auffassen. Zur Entwicklung der erzwungenen Schwingungen genügender Amplitude in einem Molekül muß aber eine bestimmte Zeit vergehen, die um so größer sein muß, je größer der Abstand der zusammenwirkenden Moleküle ist. In den zähen Flüssigkeiten haben wir zum Unterschied von Gasen die Möglichkeit, die löschenden Moleküle beliebig lange Zeit unter der Einwirkung des angeregten Moleküls zu halten. Indem die Zähigkeit zunimmt, wird die Brownsche Bewegung verlangsamt und ein Molekül, das sich außerhalb der Wirkungssphäre befindet, wird eine längere Zeit der Wirkung des angeregten Moleküls ausgesetzt. Das entspricht aber dem Anwachsen der Wirkungssphäre. Von diesem Standpunkt aus erklärt sich also die Vergrößerung der Wirkungssphäre bei zunehmender Zähigkeit durch das Anwachsen der Zeit des Zusammenwirkens der Moleküle. Die vorgeschlagene Deutung, die wir nur als eine Vermutung aussprechen können, gibt jedenfalls eine qualitative Erklärung für das Ansteigen der Kurve in der Fig. 9 und das Sättigungsstadium derselben, die Ursache des langsamen Abfallens der Kurve bei sehr großen Zähigkeiten bleibt dabei unerklärt.

Moskau, Physikalisches Institut der Universität. Elektrotechnisches Institut der U. S. S. R. Abteilung der Physik. Februar 1931.

* H. Kallmann u. F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) **2**, 207, 1929.

Untersuchungen über die glühelektrische Emission von Metallen in der Umgebung ihres Schmelzpunktes*.

Von **Irmgard Ameiser** in Berlin.

Mit 19 Abbildungen. (Eingegangen am 5. März 1931.)

Es wird in der vorliegenden Arbeit eine neue Methode angegeben zur Untersuchung der Elektronenemission im Schmelzpunkt der Metalle. Die Apparatur, die zahlreichen, oft nicht leicht zu erfüllenden Bedingungen genügen muß, wird eingehend beschrieben. Die Meßresultate der drei zur Untersuchung herangezogenen Metalle: Silber, Gold und Kupfer werden aufgeführt und diskutiert. Die gefundenen Ergebnisse sind im wesentlichen: Diskontinuität der Richardsonschen Geraden im Schmelzpunkt, in dem Sinne, daß die Elektronenemission beim Übergang in den flüssigen Zustand sinkt, und Unabhängigkeit der Austrittsarbeit, sowohl im festen wie im flüssigen Zustande.

Einleitung. Die auf dem Gebiet der Glühemission von schmelzendem Material bisher unternommenen Untersuchungen** widersprechen sich in ihren Ergebnissen derart, daß von einer Kenntnis der Vorgänge im Schmelzpunkt wohl kaum die Rede sein kann. Diese starken Abweichungen sind nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, welche recht bedeutenden experimentellen und rein technischen Schwierigkeiten sich den Versuchen entgegenstellen, so daß es wohl in keinem der drei Fälle gelungen ist, fehlerfreie reproduzierbare Resultate zu erhalten. Aus dem Umstand heraus, daß noch viel zu wenig fehlerfreies, sich nicht widersprechendes Material über den Gegenstand vorliegt, wie auch in Anbetracht der theoretisch ebenso wichtigen wie interessanten Fragen, die sich gerade an diese Vorgänge knüpfen, ist es unternommen worden, die Untersuchungen über die Glühemission im Schmelzpunkt der Metalle noch einmal durchzuführen.

Versuchsanordnung. Die in diesem Falle ausgearbeitete experimentelle Methode, durch die versucht worden ist, die bisher klar erkannten Fehlerquellen auszuschalten und die Erfahrungen, die bei den Vorarbeiten gemacht worden sind, nutzbar zu machen, sei im folgenden angegeben.

Die Apparatur. Der Rezipient bestand im wesentlichen aus zwei Teilen (Fig. 1): dem Oberteil *A*, der eine Kugel von 150 mm Durchmesser darstellte, in die von oben her die Anode eingeführt war, und dem unteren

---

* Auszug aus einer Berliner Dissertation 1931.

** S. Seiliger, Dissertation Berlin 1926; A. Goetz, Phys. ZS. **24**, 377, 1923; **26**, 206, 1925; Derselbe ZS. f. Phys. **42**, 329, 1927; **43**, 531, 1927.

Teil *B*, der den eigentlichen Schmelzofen trug und an dem sämtliche Stromzuführungen in den Rezipienten durchgeführt wurden. Beide Teile wurden durch einen großen Quecksilberschliff *a* hochvakuumdicht ineinandergefügt. Dieser Quecksilberschliff, der einzige im ganzen Rezipienten, war nach der Art der auspumpbaren Schliffe gebaut (Fig. 1).

Der Tiegel. Der Bau des Schmelzofens für die Kathode, seine Befestigung im Rohr und die Art der Stromzuführung ergeben sich aus der Methode, die für die Heizung des Tiegels gewählt worden war, nämlich

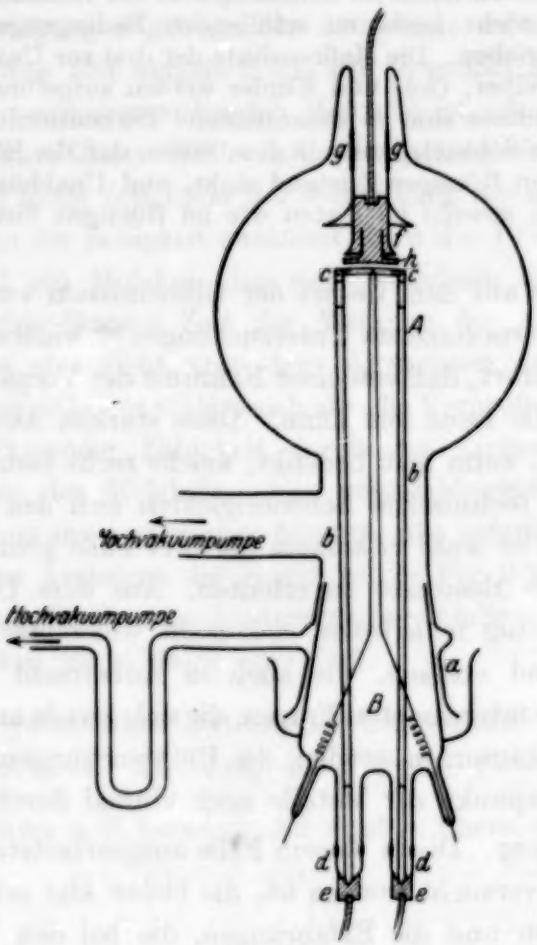


Fig. 1.

die direkte Heizung durch den heruntertransformierten städtischen Wechselstrom (Bootmethode)*.

Aus den verschiedensten Versuchen ergab sich die im folgenden beschriebene Form des Tiegels als die zweckmäßigste. Als Tiegelmaterial

* W. Wien u. F. Harms, Handb. d. Experimentalphys. Bd. XIII [2], S. 318 und 322, 1928.

wurde dünnes Blech eines der hochschmelzenden Metalle, z. B. Molybdän oder Tantal, gewählt. Es wurde zunächst ein Klötzchen aus Messing geschnitten von den Dimensionen, die der Tiegel haben sollte, und dann nach dieser Form das Blech, das eine Dicke von 0,13 mm hatte, gebogen. Es entstand ein rechteckiger kleiner Tiegel, wie ihn die Fig. 2 zeigt, von den Dimensionen: Länge 16 mm, Breite 5 mm, Tiefe 3 mm. An den Schmalseiten wurde das Blech so umgebogen und zurechtgeschnitten, daß eine Art Lasche von der doppelten Stärke der Tiegelwand entstand, die zur Stromzuführung und Befestigung des Tiegels an den Polschuhen diente. Obgleich durch diese Art des Biegens an den vier Ecken des Tiegels schmale Ritzen vorhanden waren, die man allerdings durch besonders sorgfältiges Biegen und leichtes Hämmern auf der Form auf ein nicht mehr sichtbares Minimum zusammendrücken konnte, war der Tiegel doch völlig flüssigkeitsdicht. Das ist höchst wahrscheinlich auf die kurz nach dem Schmelzen noch recht große Oberflächenspannung der Metalle zurückzuführen.

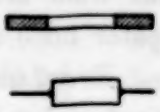


Fig. 2.

Was nun das Tiegelmaterial anbetrifft, so wurde wiederum das verschiedenste ausprobiert. Es ergaben sich zwei Forderungen für den Tiegel: 1. er darf in keiner Weise das Schmelzgut verunreinigen oder mit ihm reagieren, 2. seine Eigenemission darf die des Schmelzgutes nicht fälschen. Um diese zweite Forderung zu erfüllen, wurde zu den hochschmelzenden Metallen gegriffen, die ja in dem Temperaturgebiet, das hier in Frage kommt, noch keine nennbare Emission besitzen, vorausgesetzt natürlich, daß man sie zuvor gut entgast hat. Am günstigsten erschien in dieser Hinsicht zunächst Platin, das bei 1250° C erst ungefähr eine spezifische Emission von 10^{-10} Amp./cm² hat. Da nun aber andererseits mit Sicherheit bekannt war, daß Platin mit Silber und Gold leicht Legierungen bildet, so wurde der Tiegel innen galvanisch verchromt. Das erwies sich aber bald als nicht brauchbar; denn war der Chromüberzug dünn, so wurde das Platin doch angegriffen, und war er dicker, so platzte er bei der Wärmeausdehnung ab. Man erhielt auf diese Art niemals ein reines Schmelzmaterial.

Es wurde dann Tantal als Tiegelmaterial gewählt, von dem bei Beginn der Versuche nur bekannt war, daß es sich mit Silber nicht legiert. Daß es aber mit Kupfer und Gold sehr leicht Legierungen eingeht, wurde erst bei den Untersuchungen bemerkt und dann auch durch schon vorhandene Literatur bestätigt*, **. Die Resultate, die sich bei diesen Messungen

* D. R. P. 284241.

** W. Guertler, Metallographie, 2. Bd., 4. Tl., 1926.

mit der Legierung ergeben haben, werden später eingehend besprochen werden.

Als weitaus am besten geeignet für diese Zwecke erwies sich schließlich Molybdän. In der Literatur konnte nichts über sein Verhalten* zu den zur Untersuchung stehenden Metallen: Ag, Au, Cu gefunden werden. Es erwies sich nun hierbei, daß es mit Ag und Cu keine Legierung bildet, wenigstens nicht bei den hier vorkommenden Temperaturen bis 1200° C. Mit Au dagegen legiert es sich, wenn auch nicht so schnell wie Ta, so daß noch einige Messungen gemacht werden konnten, denen natürlich quantitativ in bezug auf Gold keine Bedeutung beigemessen werden kann. Doch wird dies später noch ausführlich erörtert werden.

Es ist nicht möglich gewesen, unter all den für diesen Fall in Betracht kommenden Metallen eins herauszufinden, das sich nicht mit Gold legiert.

Die Stromzuführung. Was nun die Zuführung der zur Erhitzung des Schmelzgutes erforderlichen Stromenergien anbetrifft, so zeigten sich hier zunächst auch erhebliche Schwierigkeiten. Handelte es sich doch darum, ein gut leitendes Metall von großem Querschnitt trotz Strahlungs- und starken Wärmeverlustes auf Temperaturen über 1000° C zu bringen. Es mußte also mit einer Energiezufuhr von 1 bis 2 kW gerechnet werden. Benutzt wurde, wie schon erwähnt, der 50periodische Wechselstrom vom Stadtnetz, der mittels eines Transformators auf ungefähr 4 Volt Spannung heruntertransformiert wurde. An die Klemmen der Sekundärspule wurden dann direkt die Zuführungen zum Tiegel gelegt. Diese Zuführungen mußten stark dimensioniert sein, da sie einen stundenlangen Stromdurchgang von 100 bis 150 Amp. aushalten mußten.

Es wurde folgende Anordnung gewählt, wie sie auch aus Fig. 1 ersichtlich ist. Durch den Unterteil *B* der Glasapparatur wurden zwei Kupferstangen *b* von 8 mm Durchmesser eingeführt bis in die Höhe der Anode. Ihr oberstes Ende war zu Polschuhen *c* ausgebildet, die den Tiegel in bestimmter Lage hielten und auch den Kontakt für den Heizstrom vermittelten. Bei der Durchführung der Stangen durch die Apparatur wurde die jetzt schon vielfach angewandte und sich außerordentlich gut bewährende Kupfereinschmelzung benutzt (Fig. 1, *d*, *e*). Man hat auf diese Art eine vollkommen hochvakuumdichte, saubere und vor allen Dingen für große Erhitzung geeignete Einschmelzung. Die hier verwandten haben einen Stromdurchgang bis 200 Amp. gut ausgehalten.

Die Polschuhe. Große Schwierigkeiten bot die Schaffung guter Klemm- und Kontaktstellen für den Tiegel. Es zeigte sich nämlich schon

* W. Guertler, Metallographie, 2. Bd., 4. Tl., 1926.

bei den ersten Vorversuchen, daß jedes sonst für solche Zwecke übliche Material in diesem Falle nicht brauchbar war. Durch die hohen Stromstärken und vor allem durch die starke Wärmeableitung von dem hocherhitzten Tiegel her wurden diese obersten Kontaktstellen beträchtlich heiß, was in zweifacher Weise sehr störend und unbedingt zu beseitigen war. Die gebräuchlichen Metalle verziehen sich nämlich in der Hitze sehr stark, Kupfer äußerst schnell, aber auch Eisen und Stahl schon nach wenigen Malen, da sie keine gleichmäßige Wärmeausdehnung haben. Infolgedessen werden die Kontakte immer schlechter, es treten Strom- und damit große Temperaturschwankungen auf, die natürlich ein Aufnehmen der Meßkurven unmöglich machen.

Ein zweiter sich aus dem Verziehen ergebender Übelstand war der, daß sich Übergangswiderstände herausbildeten, die ein noch stärkeres Erhitzen der Polschuhe zur Folge hatten, das bis zum Glühen führte. Das gab natürlich Anlaß zu großen Fälschungen der Emission.

Nach vielen Versuchen konnte endlich die folgende, sich dann allerdings auch glänzend bewährende Anordnung beibehalten werden. Es wurde als Material für die Polschuhe NCT 3-Stahl gewählt. Das ist einer von den von der Firma Krupp hergestellten hochhitzebeständigen Stählen*. Er ist eine Legierung aus Fe, Cr und Ni und hat neben anderen sehr wertvollen Eigenschaften (kein Zundern in der Hitze und hohe Warmfestigkeit) auch die hier erforderliche der gleichmäßigen Wärmeausdehnung. Es zeigten sich denn auch bei seiner Verwendung nie wieder derartige Erscheinungen, wie sie oben beschrieben sind, selbst nicht nach monatelangem Gebrauch.

Es zeigte sich nun bei den so erreichten guten Kontakten, daß infolge der außerordentlich starken Wärmeableitung nach den Polschuhen hin die bemessenen Stromstärken nicht ausreichten, um den Tiegel auf die erforderliche Temperatur zu erhitzen. Daß es bei den erstmaligen Versuchen geglückt war, lag interessanterweise daran, daß die Überhitzung an den Stellen der Übergangswiderstände durch Leitung und Strahlung zur Heizung des Tiegels mit beigetragen hatte. Jetzt, da das in Fortfall kam, war der gefüllte Tiegel selbst mit 200 Amp. nicht mehr auf 1000° zu bringen. Eine grobe Überschlagsrechnung ergab, daß ganz richtigerweise dieser starke Wärmeverlust auf Kosten der guten Ableitung durch die dicken Polschuhe zu setzen war. Es wurde daher der Tiegel nicht, wie es zuerst geschehen war, dicht an den Polschuhen geklemmt, sondern es wurde

* Friedr. Krupp, Essen, Hochhitzebeständige Legierungen.

(Fig. 3) zwischen den Polschuhen und dem Tiegel ein ungefähr 3 mm langes Stück Lasche frei gelassen. Dadurch wurde die Wärmeableitung so herabgedrückt, daß jetzt die nötigen Temperaturen mit maximal 110 Amp. erreicht wurden. Und es trat auch bemerkenswerterweise nicht der Fall ein, daß die dünnen Stellen der Laschen sich infolge der größeren Stromdichte stärker erhitzten — vielmehr wurden sie nur schwach glühend, weil eben für sie sich die starke Wärmeableitung der Polschuhe geltend machte. Die Gefahr einer Fälschung der Emission bestand somit glücklicherweise nicht, so daß sich besondere Schutzmaßnahmen demgegenüber erübrigten.

Fig. 3.

Die Temperaturbestimmung. Zur Temperaturbestimmung wurden Thermoelemente verwandt, die ja die genaueste Möglichkeit geben, hohe Temperaturen zu bestimmen und deren Wärmeableitung hier bei der großen Wärmekapazität der Kathode ja nicht ins Gewicht fällt. Das von Heraeus bezogene Platin-Platinrhodium-Element besaß eine Drahtdicke von 0,2 mm und wurde zur Kontrolle mit einem von der Reichsanstalt geeichten Element dieser Art verglichen. Bei den ersten Versuchen wurde die verchromte Lötstelle von oben her direkt in den Tiegel eingetaucht, um möglichst die Oberflächentemperatur zu erhalten. Dieser Weg erwies sich aber als nicht gangbar, da die Drähte sehr schnell durch chemische Einwirkung und wohl auch mechanische Kräfte beim Erstarren des Schmelzgutes zerstört wurden. Es wurde daher dazu übergegangen, die Lötstelle außen an die seitliche Tiegelwand anzuschweißen, was verschiedene Vorteile bot: den einer dauerhaften Befestigung an der Kathode, die Unmöglichkeit der Verunreinigung des Schmelzgutes und auch die Beseitigung der eventuell störenden Drähte aus dem Raum unmittelbar über der Schmelzoberfläche.

Die Thermodrähte waren bis auf wenige Millimeter an die Lötstelle heran durch Quarzröhrchen gezogen, zwecks Isolierung und größerer Haltbarkeit. Kurz vor der Durchschmelzung an dem unteren Teil *B* der Apparatur (Fig. 1) waren sie spiralig aufgewickelt, so daß ein häufiges Ein- und Ausschmelzen bei der Auswechslung des Tiegels oder sonstigen Änderungen erspart wurde.

Die Anode. Bei der Ausführung der Anode bei diesen Untersuchungen ist das Hauptaugenmerk darauf zu richten, daß man sie auf irgendeine Weise kühlt; denn es ist sehr mit Recht von Goetz darauf hingewiesen worden*, daß die Anode keine höheren Temperaturen als etwa 300° C

* A. Goetz, ZS. f. Phys. **42**, 350, 1927.

erreichen darf, was ohne besondere Kühlung bei der starken Strahlung des in großer Nähe befindlichen hocherhitzten Tiegels leicht eintreten kann.

Es wurde daher aus diesen Überlegungen heraus folgende Anordnung gewählt (Fig. 1): Ein massives zylindrisches Stück Elektrolytkupfer *f* (Durchmesser 20 mm) wurde zur Hälfte ausgedreht, am obersten Rande *g* ganz dünn in der Art der früher erwähnten Kupferhütchen. An diesem Rande wurde es in das Glas eingeschmolzen und bildete einen tiefen Napf, den man zur Kühlung mit Wasser, Eis oder einer sonstigen Kältemischung füllen konnte. In den massiven Teil wurde ein Gewinde eingeschnitten, wo die eigentliche Anodenplatte *h* eingeschraubt werden konnte. Auf diese Weise konnte man die Anode in der Höhe verstellen und sie auch zwecks Reinigung von den infolge der starken Verdampfung sich hier niederschlagenden Metallteilen herausnehmen. Das Gewinde war möglichst stark (10 mm) und auch die Anodenplatte dick (2 mm) gewählt worden, so daß trotz der Schraubung gute Wärmeableitung nach oben garantiert war. Durch Anbringung einer Feder innerhalb des Gewindes wurde noch der Kontakt gesichert, selbst dann, wenn die Anodenplatte weit herausgeschraubt war. An der Außenseite war die zuführende Litze eingelötet.

Vor dem erstmaligen Gebrauch wurde die Anode durch Elektronenbombardement ausgeheizt. Das geschah so, daß sie zunächst nicht mit Kühlwasser gefüllt und die Platte möglichst weit herausgeschraubt wurde. Dann wurde ein leerer Tiegel im guten Vakuum allmählich bis 1800° erhitzt, so daß sich ein Elektronenstrom von 10^{-3} Amp. ergab, und diese Temperatur einen ganzen Tag lang innegehalten. Die Ionisationsstöße des Galvanometers, die sich im Anfang zeigten und sicher auf Gasabgabe des Anodenkupfers zurückzuführen waren, verschwanden dadurch gänzlich und zeigten sich auch bei abermaligem Erhitzen nicht wieder. Es wurde damit die Entgasung für ausreichend angesehen, besonders da durch die bei den Messungen hinzutretende Kühlung die Anodentemperatur tief gehalten wurde. Es wurde dann bei den Messungen mit einem Gemisch von Wasser und Eis gekühlt, und die Temperatur stieg dabei, wie dauernd an einem hineingesteckten Thermometer kontrolliert werden konnte, niemals über 50° C. Es ist nicht anzunehmen, daß dabei die dem Tiegel gegenüberstehende Platte die 300° überschritten hat.

Vor dieser Anordnung wurde eine Eisenanode ohne besondere Kühleinrichtung benutzt, und es wurden dabei für Silber Emissionsströme gemessen von der Größenordnung 10^{-8} Amp., während bei gekühlter Anode die Ströme in demselben Temperaturintervall nur 10^{-10} Amp.

groß waren, ein deutlicher Beweis für die Richtigkeit der Goetzschen Vermutung.

Von einer besonderen Schutzanordnung an der Anode gegenüber der Emission des Tiegels konnte abgesehen werden, da die Emission des gut ausgeheizten Tiegels so klein war bei diesen Temperaturen, daß sie vernachlässigt werden konnte.

Die Hochvakuumanlage. Bei der Schaffung des Vakuums kam es bei diesen Versuchen vor allem auf eine große Sauggeschwindigkeit vom Rezipienten ab an. Es wurde daher die große dreistufige Diffusionspumpe aus Stahl nach Gaede* gewählt, die eine Saugleistung von 15 Litern in der Sekunde hat. Obgleich die Pumpe nur ein Vorvakuum von 10 bis 20 mm Hg benötigt, also eine Wasserstrahlpumpe im allgemeinen ausreicht, wurde doch zur möglichsten Erhöhung der Sauggeschwindigkeit eine gute Ölpumpe benutzt, die ein Vorvakuum von 0,01 mm Hg lieferte**.

Um die hohe Leistung der Pumpe weitestgehend auszunutzen, wurde die Leitung bis zum Rezipienten so kurz wie möglich genommen (80 cm) und weite Rohre gewählt (38 mm). Zwischen Pumpe und Rezipient befand sich nur eine Gasfalle der üblichen Art und ein barometrischer Höhenverschluß, der verhindern sollte, daß beim Abstellen der Pumpen der Vorvakuumdruck in das Hauptvakuum zurückschlug. Hinter der Gasfalle war ein McLeod-Manometer angeschmolzen, und außerdem endigte hier auch das Seitenrohr, das über ein U-Rohr zu dem auspumpbaren Schliff führte. In der ganzen Apparatur war außer diesem Quecksilberschliff und der Schliffverbindung der Rohrleitung mit der Pumpe kein weiterer Schliff oder Hahn, auch keine Kittstelle, so daß das Auftreten von Kohlenwasserstoffdämpfen in der Apparatur nicht befürchtet zu werden brauchte.

Bei der Evakuierung und Entgasung wurde so vorgegangen, daß immer erst der leere Tiegel in die Apparatur eingebracht und sorgfältig nach den üblichen Methoden entgast wurde. Das erforderte mehrere Tage. Dann wurde der Schliff geöffnet, der Tiegel mit dem zu untersuchenden Metall gefüllt und die Apparatur gleich wieder zusammengesetzt und evakuiert, und zwar auch wieder mehrere Tage lang unter Absperrung der Pumpen über Nacht, aber bei dauernder Beibehaltung der flüssigen Luft unter den Kühlgefäßen. Es muß hier eingefügt werden, daß die Füllung

---

* A. Goetz, Phys. u. Techn. d. Hochvakuums, 1926, S. 96ff.

** Sowohl die Diffusionspumpe als auch die Ölpumpe sind von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft dem Institut zur Verfügung gestellt worden.

des Tiegels nur so vor sich gehen konnte, daß ein ganzes, den Dimensionen des Tiegels entsprechendes Klötzchen in ihn eingesetzt wurde, das ihn gleich von Anfang an voll und ganz ausfüllte. Alle anderen Versuche der Füllung mit korn- und spanförmigen Metallen waren fehlgeschlagen, da das geschmolzene, den Tiegel zuerst nicht ausfüllende Metall sich infolge der bei diesen Dimensionen schon auftretenden Kapillarkräfte zusammenkugelte und selbst beim Nachfüllen die leer gebliebenen Stellen nicht benetzt wurden. Diese ungleichmäßige Verteilung des Metalls war natürlich nicht angängig wegen der daraus folgenden ungleichmäßigen Temperaturverteilungen längs des Tiegels. Durch die oben angegebene Methode war aber dieser Übelstand völlig beseitigt, der Tiegel war gleich beim ersten Schmelzen gleichmäßig ausgefüllt und die Stromdichte daher überall gleich.

Nachdem Apparatur und Tiegel soweit entgast waren, wurde mit dem eigentlichen Heizen und Schmelzen begonnen. Der Schmelz- und Kristallisationsprozeß wurde fünf- bis achtmal durchlaufen, ehe mit den Messungen begonnen wurde. Es ist bemerkenswert, daß schon nach dem zweiten Schmelzen das Material im wesentlichen entgast zu sein schien; denn es zeigte sich eben nur bei diesen ersten Malen die Erscheinung plötzlicher Gasabgabe in den Ionisationsstößen, wie sie bei Seiliger und bei Goetz aufgetreten sind. Später waren Stöße des Galvanometers überhaupt nicht mehr beobachtbar, und die Emissionsströme waren dauernd von derselben Größe. Diese schnell erreichte Entgasung ist wohl darauf zurückzuführen, daß im vorliegenden Falle die Vakuumbedingungen durch die schnell saugenden Pumpen besser waren als bisher und daß auch die Menge des schmelzenden Metalls eine nicht so große war wie in den Vorarbeiten.

Die Stromkreise und Meßinstrumente. Was die Meßmethoden bei diesen Untersuchungen anbetrifft, so war von vornherein klar, welche Anforderungen an sie zu stellen sind. Es mußte einmal dafür gesorgt werden, daß Temperatur und Emissionsströme absolut gleichzeitig abgelesen werden konnten während des Verlaufs der ganzen Messung. Insbesondere im Schmelzpunkt mußten beide dauernd registriert werden, was wiederum ein sehr langsames Ansteigen und Absinken der Temperatur erforderte. Und es mußte außerdem möglich sein, Emissionsströme, die in dem untersuchten großen Temperaturintervall über Zehnerpotenzen hin variieren, ununterbrochen zu messen und insbesondere auch die bei sauberen Versuchsbedingungen zu erwartenden sehr kleinen Ströme noch zu erfassen.

Um der ersten Forderung gerecht zu werden, wurde als Meßinstrument das schon von Goetz benutzte und für diese Zwecke sich recht gut be-

während Doppelspiegelgalvanometer nach Saladin* gewählt. Dieses Instrument gestattete ja eben gerade durch die optische Kupplung seiner zwei Galvanometer, die Emissionsströme in Abhängigkeit von der jeweiligen Temperatur kontinuierlich zu messen. Als Emissionsgalvanometer war ein System mit einer Empfindlichkeit von 10^{-9} Amp. gewählt worden, und das temperaturanzeigende Instrument hatte eine Empfindlichkeit von 10^{-5} Volt. Was die sonstige Konstruktion sowohl der Beleuchtungs- als auch der Registriereinrichtung anbetrifft, so kann darin auf die Goetzsche Arbeit** verwiesen werden, die eine ausführliche Beschreibung enthält.

Es zeigte sich nun im Verlauf der Untersuchung, daß die Empfindlichkeit des Emissionsgalvanometers nicht ausreichte, um die Ströme im untersten Temperaturbereich noch zu erfassen. In festem Zustand der Metalle waren sie fast immer von der Größenordnung 10^{-10} Amp., und auch im Schmelzpunkt waren sie oft noch so klein, daß gerade hier die Sicherheit der Messung nicht ausreichend erschien. Es wurde daher ein Hartmann- & Braun-Instrument mit der Empfindlichkeit von $6 \cdot 10^{-11}$ Amp. zur Erweiterung des Meßbereichs herangezogen. Und zwar wurde die Anordnung so getroffen, daß beide Instrumente nacheinander benutzt werden konnten, so daß, wenn die Empfindlichkeit des Siemens & Halske-Instruments in der Saladineinrichtung nicht mehr ausreichte, auf das Hartmann & Braun-Galvanometer umgeschaltet werden konnte.

Allerdings ging man dann beim Gebrauch des letzten der Möglichkeit der kontinuierlichen Aufnahme der Kurve verlustig; es mußte eben in diesem Temperaturbereich wieder nach alter Methode punktweise abgelesen werden. Es geschah das so, daß immer in Intervallen von 5^0 eine Ablesung des Stromwertes gemacht wurde, wobei das Temperaturgalvanometer der Saladineinrichtung weiterhin gut für die Temperaturablesung benutzt werden konnte.

Weitaus günstiger wäre ja eine Anordnung gewesen, die die Vorteile des Doppelspiegelgalvanometers auch in tieferen Temperaturbereichen auszunutzen gestattet, wie es z. B. Brentano*** mit seiner Schaltung der Verstärkerröhren zur Messung kleiner Energiebeträge vorschlägt. Es wurde diese Möglichkeit auch in Betracht gezogen, jedoch ist diese Methode

---

* Das speziell für diese Arbeit erforderliche Instrument konnte erst auf Grund der finanziellen Unterstützung durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft vom Institut erworben werden.

** A. Goetz, ZS. f. Phys. **42**, 361ff., 1927.

*** J. Brentano, ebenda **54**, 571, 1929.

bis heute wohl noch nicht so vervollkommnet, besonders in bezug auf die Isolation, daß Störungen völlig ausgeschaltet werden können.

Der Emissionskreis. Die Schaltung des Emissionskreises war die folgende (Fig. 4):

Die beiden Spiegelgalvanometer sind, wie man sieht, durch eine Wippe so geschaltet, daß man entweder das Hartmann & Braun-Instrument oder das Emissionsgalvanometer der Saladineinrichtung mit Ayrtonnebenschluß in den Stromkreis legen kann. Der Ayrtonnebenschluß gestattet dann durch seine besondere Widerstandsschaltung, 10 bis 10^4fache Ströme zu messen, ohne daß die Dämpfung geändert wird. Der so gewonnene große Meßbereich (10^{-11} bis 10^{-4} Amp.) bei dauerndem aperiodischen

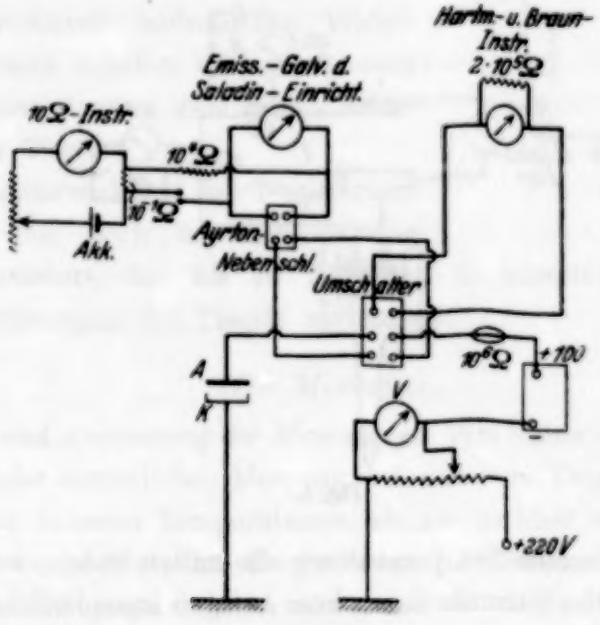


Fig. 4.

Zustand der Instrumente wurde in diesem Falle gar nicht einmal ausgenutzt.

Als Anodenspannung wurden die 220 Volt des Gleichstromnetzes verwandt und dann nach Bedarf Anodenbatterien dahinter geschaltet. Zum Schutz bei Kurzschluß diente die Sicherung von $10^6\,\Omega$ im Anodenkreis.

Die Eichung des Emissionsgalvanometers der Saladineinrichtung wurde mit Hilfe eines $10\,\Omega$-Instrumentes und den Präzisionswiderständen von 0,1 und $10^4\,\Omega$ vorgenommen. Da alle im Stromkreis liegenden Widerstände genau bekannt waren, so konnten die Stromwerte berechnet und entsprechend die Eichpunkte auf der Mattscheibe des Registrierapparates

festgelegt werden. Zu der im Anodenkreis erforderlichen guten Isolation wurde ausschließlich Paraffin benutzt.

Der Thermoelementkreis. Der Thermoelementkreis bestand aus drei Teilen: dem Hauptstromkreis *I* (Fig. 5) mit den Lötstellen und dem Temperaturgalvanometer der Saladineinrichtung und den beiden abgezweigten Stromkreisen *II* und *III*, die zur Eichung und Kompensation dienten.

Die kalten Lötstellen des Thermoelements befanden sich, wie schon erwähnt, außerhalb der Apparatur und wurden mit Hilfe von Wasserkühlung auf 20° C gehalten.

Bei der Eichung wurden die beiden an den 1 Ω-Widerständen abgegriffenen Spannungen gegeneinander gelegt. Die heiße Lötstelle mußte

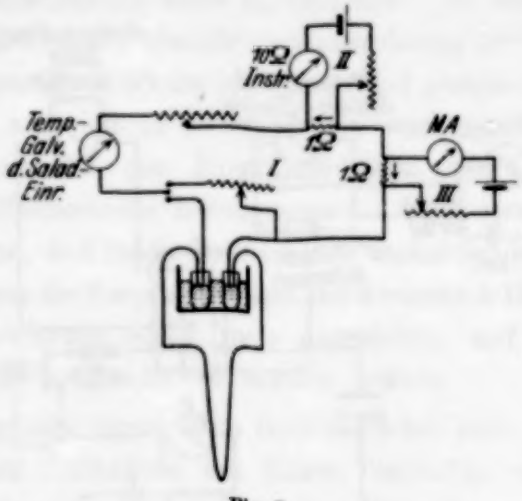


Fig. 5.

dabei natürlich dieselbe Temperatur wie die kalten haben, was durch einfaches Schließen des Stromkreises ohne Anlegen irgendwelcher Spannung nachgeprüft werden konnte. Es wurde dann zunächst in den Kreisen *II* und *III* auf dieselbe Stromstärke eingestellt, die der beabsichtigten Anfangstemperatur entsprach, so daß das Spiegelgalvanometer als Nullinstrument diente. Dann wurde im Stromkreis *II* die Stromstärke eingestellt, die der Endtemperatur entsprach. Jetzt gab das Spiegelgalvanometer einen Ausschlag, und mittels des großen Schiebewiderstandes im Kreis *I* konnte seine Empfindlichkeit so reguliert werden, daß der Ausschlag gerade bis zum Ende der Mattscheibe ging. Auf dieselbe Art konnten beliebig viele Eichpunkte zwischen diesen beiden äußersten festgelegt werden. Das 10 Ω-Instrument gestattete, die Milliampere bis auf 1% genau einzustellen.

Bei der eigentlichen Messung wurde dann Kreis *II* ausgeschaltet, und die Spannung am 1 Ω-Widerstand des Kreises *III* diente als Kom-

pensation der Thermospannung. Es konnten hiermit dann die Thermoströme mittels der Eichpunkte quantitativ gemessen werden.

Der Heizkreis. Im Primärkreis lag außer dem Hitzdrahtamperemeter *H. A.* (Fig. 6) und verschiedenen 10 Ω-Rahmen noch ein großer 10 Ω-Schiebewiderstand *R* (15 Amp.), der es ermöglichte, den Temperaturan- und -abstieg so langsam vor sich gehen zu lassen, wie es die Eigenschwingungsdauer der Galvanometer verlangte. Diese Feinregulierung der Temperatur erwies sich bei der großen Wärmekapazität des vollgefüllten Tiegels als vollkommen ausreichend. Die anderen noch im Stromkreis befindlichen Widerstände, die durch Schalter kurz geschlossen werden konnten, dienten zum allmählichen Anheizen des Tiegels.

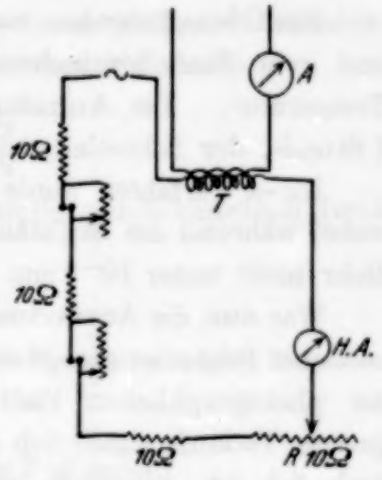


Fig. 6.

Die Sekundärwicklung des Transformators wurde nur noch mit Einschaltung eines Amperemeters, das bis zu 200 Amp. zu messen gestattete, direkt mit den Zuführungen des Tiegels verbunden.

Die Messungen.

Verlauf und Auswertung der Messungen. Wie früher schon beschrieben, wurde vor jeder eigentlichen Messung erst der leere Tiegel ausgeglüht und zwar bei weit höheren Temperaturen, als sie nachher erforderlich waren. Dabei wurde beobachtet, daß die positiven Ionenströme nach genügendem Ausheizen und Entgasen so klein waren, daß sie mit den hier zur Verfügung stehenden Instrumenten nicht mehr gemessen werden konnten.

Das Verschwinden der positiven Ströme wurde geradezu als ein Kriterium für die Güte des Entgasungszustandes benutzt. Erst dann nämlich, wenn die positiven Ströme nicht mehr meßbar waren, wurde der Tiegel herausgenommen und mit Schmelzgut gefüllt.

Das Entgasen des Schmelzgutes nahm dann weit weniger Zeit in Anspruch als das des festen Tiegels. Wie schon erwähnt, genügte ein fünfmaliges Schmelzen und Erstarrenlassen völlig, um alle Erscheinungen, die auf Gasgehalt schließen lassen, zu beseitigen. Das Vakuum war in diesem entgasten Zustand der Kathode mit dem Mac Leod nicht mehr meßbar, selbst bei den höchsten für flüssiges Kupfer erreichten Temperaturen.

Es muß hierbei allerdings in Betracht gezogen werden, daß sich das Manometer nicht direkt am Entladungsraum, sondern erst hinter der flüssigen Luft befand; aber es läßt sich wohl so viel mit Sicherheit sagen, daß der Druck im Entladungsraum nicht höher als 10^{-5} mm Hg gewesen sein kann, besonders bei der großen Sauggeschwindigkeit der Pumpe.

Nach dem Entgasen wurde dann das Schmelzdiagramm aufgenommen und zwar fünf- bis sechsmal hintereinander bei auf- und absteigender Temperatur. Die Aufnahme einer einzelnen Kurve dauerte ungefähr 1 Stunde, der Schmelz- und Erstarrungsprozeß allein 10 Minuten.

Dieses Verfahren wurde dann mehrere Tage hintereinander wiederholt, wobei während des Stillstandes der Pumpen über Nacht das Vakuum im Rohr nicht unter 10^{-5} mm Hg sank.

Was nun die Auswertung der gewonnenen Kurven anbetrifft, so muß zunächst folgendes gesagt werden. Da die Registrierung der Kurven auf der photographischen Platte eine Beobachtung und Überwachung des ganzen Verlaufs unmöglich gemacht hätte, diese aber doch durchaus erforderlich ist, besonders wegen der Umschaltung zwischen den beiden Emissionsgalvanometern, so wurde der andere sich bietende Weg gewählt, nämlich: durchsichtiges Millimeterpapier auf der Mattscheibe zu befestigen und die Kurven, die der Lichtpunkt hierauf beschreibt, nachzuzeichnen. Von dem Millimeterpapier konnten dann die Werte in bequemster Weise nach den vorher angebrachten Eichpunkten längs beider Koordinatenachsen abgelesen und in der üblichen Art auf die gerade Linie umgerechnet werden.

Der Gang der Rechnung möge hier noch einmal kurz angegeben werden. Das Emissionsgesetz für den Sättigungsstrom lautet:

$$I_s = A\,T^2\,\epsilon^{-b/T}.$$

Man logarithmiert:

$$\log I - 2\log T = \log A - b/T,$$
$$\log I - 2\log T = \log A - b/M\,T,$$

wobei

$$M = 2{,}303$$

zu setzen ist. Man setzt dann:

$$\log I - 2\log T = y$$

und

$$\frac{1}{T} = x$$

und erhält:

$$y = \log A - \frac{b}{M}\cdot x.$$

Das ist die Gleichung einer Geraden, deren Neigung die Konstante b der Emissionsgleichung und deren Ordinatenabschnitt die Basiskonstante A liefert.

Die numerische Ausrechnung von b geschah so, daß zwecks Ausgleichung von Fehlern zwei möglichst weit auseinandergelegene Punkte der Richardsonschen Geraden gewählt wurden und aus ihren Ordinaten- und Abszissenwerten das b berechnet wurde nach der Formel:

$$b = 2{,}303 \frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2}.$$

Die Berechnung der Austrittsarbeit φ in Volt ergibt sich bekanntlich durch

$$\varphi = b \cdot \frac{k}{\varepsilon},$$

worin k die Boltzmannsche Konstante und ε die Elementarladung bedeutet.

A erhält man dann aus der Gleichung:

$$\log A = \log I - \log S - 2 \log T + \frac{b}{M T},$$

worin für S die Oberfläche der emittierenden Substanz in Quadratzentimeter zu setzen ist.

Es ist für die Auswertung dieser Messungen das T^2-Gesetz gewählt worden, weil diese zunächst allgemeine Form des Gesetzes bei den Ableitungen gewonnen wird, die von vornherein keine Hypothesen über die Elektronen im Innern des Leiters machen und denen aus diesem Grunde der Vorzug vor den anderen zu geben ist. Es haben ja gerade Schottky*, v. Laue** und v. Raschevsky*** gezeigt, daß man das quadratische Gesetz auf rein thermodynamischem Wege ohne irgendwelche Annahme über die Elektronen im Metall ableiten kann und daß erst bei der Frage nach der freien Energie der Elektronen, bzw. ihrer spezifischen Wärme, sich die Wege zu den beiden Gesetzen (T^2 oder $T^{1/2}$) trennen.

Auch scheint die kinetische Theorie, die in ihrer ältesten Fassung die Elektronen ja als freies Gas mit der spezifischen Wärme $3/2\,R$ auffaßt und daher zu dem $T^{1/2}$-Gesetz führt, sich jetzt dem T^2-Gesetz zu nähern, wie es aus der Bearbeitung des Problems durch Sommerfeld**** hervorgeht. Ergibt sich doch auch bei ihm unter der Annahme starker Entartung

---

* W. Schottky, ZS. f. Phys. **34**, 645, 1925; W. Wien u. F. Harms, Handb. d. Experimentalphys. **13** [2], 1928.

** E. Marx, Handb. d. Radiolog. **6**, 452, 1925.

*** N. v. Raschevsky, ZS. f. Phys. **32**, 746, 1925.

**** A. Sommerfeld, **ebenda 47**, 1, 1928.

des Elektronengases, die selbst bei hohen Temperaturen infolge der kleinen Masse der Elektronen den Tatsachen entsprechen kann, gerade das T^2-Gesetz.

Die Meßergebnisse. Silber. Als erstes Metall wurde Silber untersucht, das durch seine hohe Verdampfungsgeschwindigkeit große Schwierigkeiten verursachte. Ionisationsstöße waren gleich vom ersten Schmelzen an nicht zu beobachten, woraus zu schließen ist, daß selbst bei eventueller Gasabgabe des Metalls keine wesentliche Steigerung des Druckes im Ent-

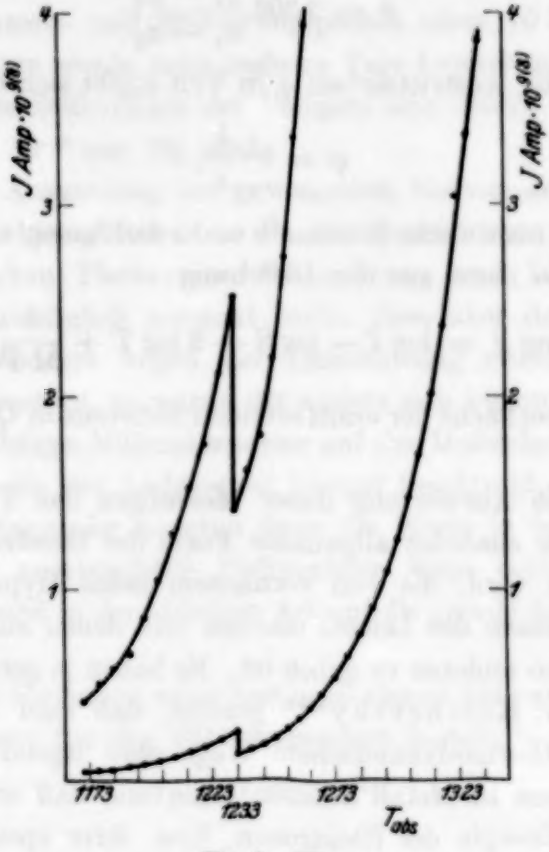


Fig. 7. Silber.

ladungsraum auftrat. Als Material wurde chemischreines Silber in der Form der oben beschriebenen Klötzchen verwandt, die im Handel erhältlich sind*. Zur Erreichung des Sättigungsstromes waren 250 Volt Anodenspannung erforderlich. Das durchmessene Temperaturintervall erstreckte sich von 900 bis 1080° C.

Es wurden sieben Kurven von Silber aufgenommen, die sich in ihrem Verlauf und in den Konstanten nur wenig voneinander unterschieden. Eine von ihnen ist im folgenden dargestellt.

* Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, Berlin.

Fig. 7 zeigt den Verlauf der aufgenommenen Kurve, den Emissionsstrom in Abhängigkeit von der Temperatur, Fig. 8 die daraus berechnete Richardsonsche Gerade. Wie man sieht, ergeben sich sowohl für den festen als auch für den flüssigen Zustand gerade Linien, die sich aber in ihrer Neigung unterscheiden, und zwar in der Richtung, daß die Austrittsarbeit für das flüssige Metall erheblich größer ist als für die feste Phase. Im Schmelzpunkt zeigt die Kurve eine deutliche Diskontinuität, die

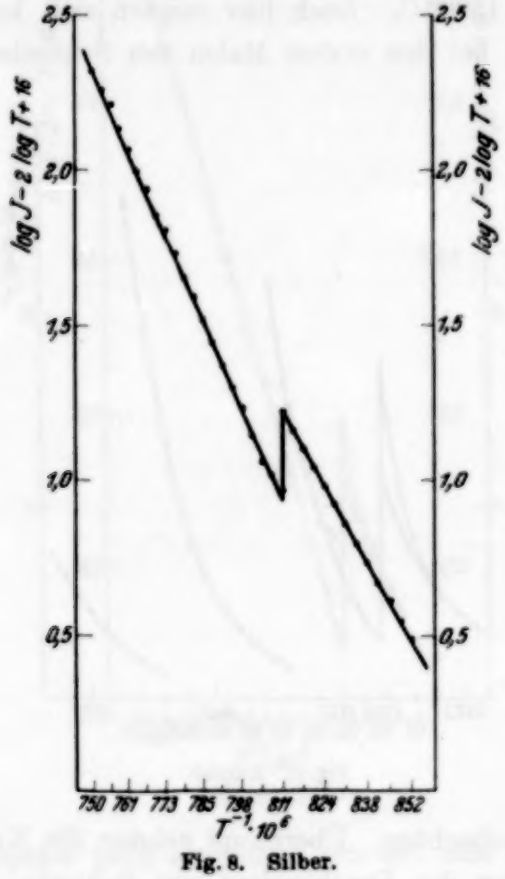


Fig. 8. Silber.

Gesamtemission sinkt beim Übergang in den flüssigen Zustand, was in recht gutem Einklang steht mit der Erhöhung der Austrittsarbeit.

Die Werte der Konstanten, wie sie sich auf die angegebene Art aus der Geraden errechnen lassen, sind folgende:

	Fest	Flüssig
b	41 300	52 600
φ	3,56	4,54 Volt
A	$7{,}6 \cdot 10^{-1}$	$4{,}4 \cdot 10^{3}$ Amp./cm²

Kupfer. Der weitaus größte Teil der Messungen wurde an Kupfer unternommen, da es sich für diese Untersuchungen als das am besten geeignete von den drei Metallen erwies. Es verdampft nicht annähernd so schnell wie Silber und hat andrerseits auch längst nicht die starke Neigung Legierungen zu bilden wie Gold. Als Material wurde elektrolytreines und schon — um das zu erwartende lange Entgasen zu erleichtern — im Vakuum geschmolzenes Kupfer in Klötzchenform bezogen*. Die Anodenspannung betrug 320 Volt. Das durchmessene Temperaturintervall ging von 1040 bis 1220° C. Auch hier zeigten sich Ionisationsstöße des Galvanometers nur bei den ersten Malen des Schmelzens, später waren

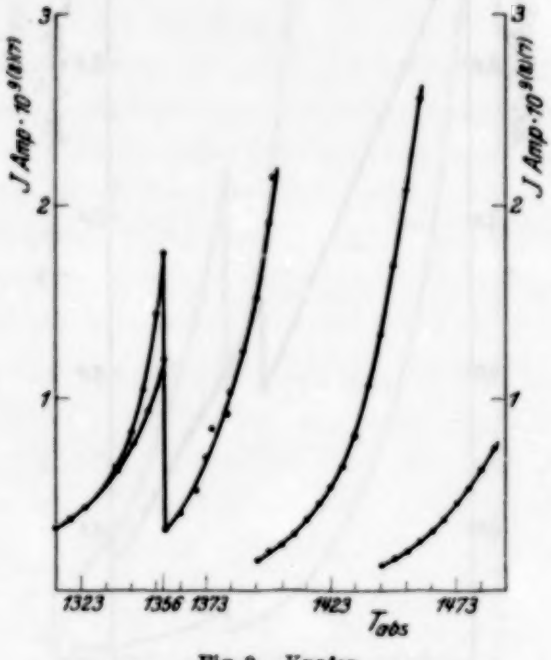


Fig. 9. Kupfer.

sie nie wieder zu beobachten. Überhaupt zeigten die Kurven nach diesen ersten wenigen Malen des Durchlaufens von Schmelz- und Erstarrungsprozeß immer den vollkommen gleichen, übereinstimmenden Verlauf, wie oft auch die Messung wiederholt wurde.

Die abgebildete Kurve (Fig. 9) ist die zwölfte in der Meßreihe. Sie deckt sich mit den vorhergehenden und nachfolgenden im Gebiet der flüssigen Phase vollkommen, auch der Knick im Schmelzpunkt ist immer von derselben Richtung und Größe. Nur beim Verlauf im festen Zustand zeigten sich Abweichungen und zwar folgender Art: Der Aufwärtsgang des Prozesses deckte sich nicht mit dem abwärts, vielmehr war die Emission kurz vor dem

* W. C. Heraeus, Hanau a. M.

Schmelzen immer erheblich größer als nach dem Erstarren, was auch zur Vergrößerung des Sprunges beiträgt. Dieser Unterschied glich sich mit den Malen der Wiederholung des Versuchs immer mehr aus und zwar so, daß sich der aufsteigende Verlauf dem absteigenden anglich. Völlig zur Deckung konnten sie allerdings nicht gebracht werden. Die ganze Er-

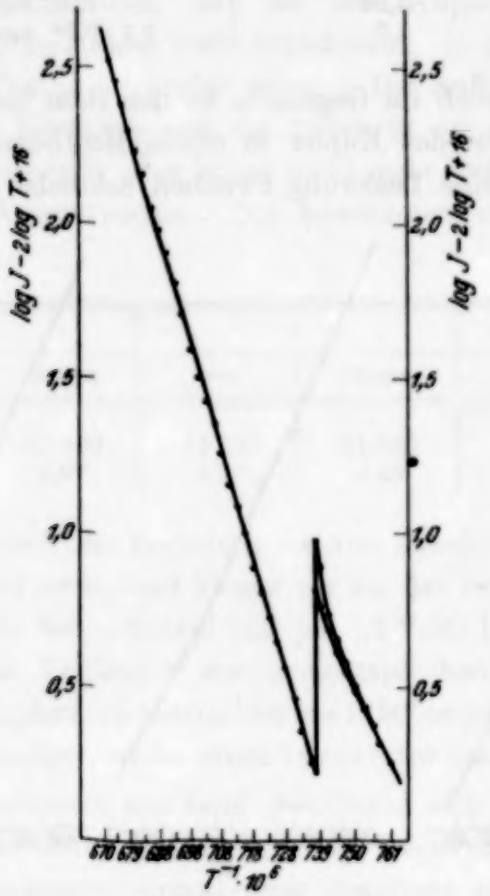


Fig. 10. Kupfer.

scheinung wird später noch eingehend erörtert und zu erklären versucht werden.

Fig. 10 zeigt den berechneten Verlauf der Richardsonschen Geraden. Es zeigt sich auch hier wieder die bedeutend höhere Austrittsarbeit in flüssigem Zustand und das plötzliche Sinken der Emission im Schmelzpunkt.

Es sei hier eingefügt und besonders hervorgehoben — gerade weil das bei den bisherigen Untersuchungen noch nicht erreicht worden war —, daß die Oberfläche sowohl des Silbers als auch des Kupfers nach den Messungen vollkommen rein war. Eben gerade auch das Kupfer zeigte eine außergewöhnlich saubere, blanke Oberfläche ohne die geringsten in den bisherigen Arbeiten so vielfach erwähnten Oxydflecken.

Die Werte der Konstanten können wohl daher als recht zuverlässig angesehen werden.

	Fest	Flüssig
b	49 400	81 500
φ	4,26	7,02 Volt
A	4,6	$2{,}7 \cdot 10^{10}$ Amp./cm^2

Es sollen nun noch im Gegensatz zu den eben beschriebenen Untersuchungen, bei denen das Kupfer in einem Molybdäntiegel geschmolzen wurde und wobei keine Legierung zwischen Schmelz- und Tiegelmaterial

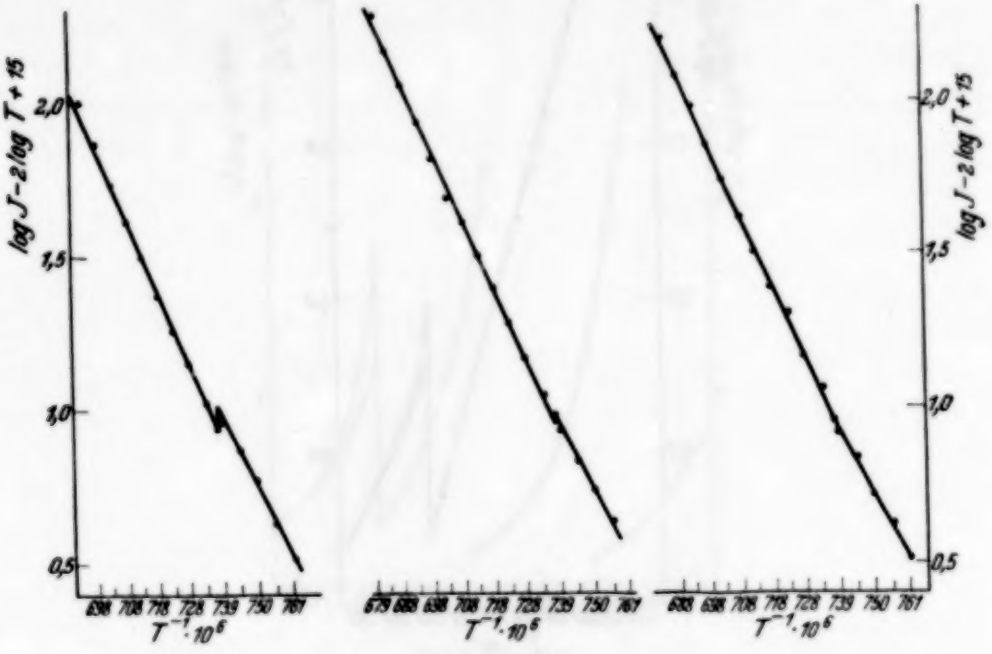


Fig. 11. Legierung Cu—Ta.

Fig. 12. Legierung Cu—Ta.

Fig. 13. Legierung Cu—Ta.

festgestellt werden konnte, die früheren (in bezug auf reines Kupfer) fehlerhaften Messungen gezeigt werden, die gerade im Vergleich hierzu interessant erscheinen.

Es war nämlich zuvor Kupfer in einem Tiegel aus Tantal geschmolzen und untersucht worden, und es ergaben sich dabei folgende Kurven. (Es sind hier der Kürze halber gleich die Richardsonschen Geraden aufgetragen.) Fig. 11 zeigt die erste Messung, Fig. 12 die fünfte, Fig. 13 die zwölfte. Man sieht, wie der Sprung im Schmelzpunkt von Anfang an bedeutend kleiner ist als bei der vorigen Anordnung, und daß er dann noch dauernd bis zum völligen Verschwinden abnimmt.

Als der Tiegel in diesem Falle nach den Messungen herausgenommen wurde, zeigte das Kupfer eine Oberfläche von gleichmäßiger, graublanker Färbung, die der des Tantals sehr ähnlich sah. Es erwies sich dann auch durch Literatur und metallographische Untersuchung, daß diese beiden Metalle Legierungen miteinander bilden.

Es ist also offensichtlich, daß der dem Kupfer im Schmelzpunkt charakteristische Sprung desto mehr verschwand, je mehr die Oberfläche des Kupfers vom Tantal durchsetzt wurde. Die Änderung der Austrittsarbeit erfolgt beim Übergang von der festen in die flüssige Phase zwar auch in derselben Richtung, aber längst nicht mehr mit so großer Differenz und mit anderen Absolutwerten. Die Konstanten waren für diese drei Kurven:

	1		5		12	
	fest	flüssig	fest	flüssig	fest	flüssig
b	46 800	57 100	44 700	51 600	43 100	52 400
φ	4,04	4,92	3,85	4,45	3,71	4,52

Die Austrittsarbeit der Legierung ist also sowohl im festen wie auch im flüssigen Zustand bedeutend kleiner als die des reinen Kupfers, sie ist nach dem Werte für festes Tantal (4,0 bis 4,3 Volt) hin verschoben. Die Gesamtemission der Legierung war dementsprechend bedeutend größer als die des reinen Kupfers; sie betrug hier bei 1356^0 ungefähr $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ Amp., bei reinem Kupfer dagegen bei derselben Temperatur nur max. $1{,}2 \cdot 10^{-9}$ Amp.

Gold. Die Messungen am Gold gestalteten sich in diesem Falle am schwierigsten wegen seiner großen Neigung, Legierungen zu bilden, und es ist auch nicht gelungen, einwandfreie Resultate zu erhalten.

Zunächst wurde Gold in einem Tantaltiegel geschmolzen, aber hier vollzog sich die Legierung so rasch, und es entstand eine Verbindung mit so niedrigem Schmelzpunkt, daß der Tiegel nach erstmaligem Schmelzen sofort durchbrannte und keine Aufnahme möglich war. Von einer Legierung zwischen Molybdän und Gold war in der Literatur bisher nichts bekannt, und es wurde daher dieser Versuch gemacht. Aber auch hier zeigten sich, wenn auch längst nicht so schnell wie im vorigen Falle, die Legierungserscheinungen: Änderung des Schmelzpunktes, Änderung der Färbung des Goldes und auch der des Molybdäntiegels, dessen Wandung das Gold durchtreten ließ. Und auch eben die Emission zeigte das für das Auftreten von Legierungen anscheinend typische Verhalten, wie es zuvor auch bei Kupfer beobachtet worden war.

In Fig. 14 und 15 sind die beiden Kurven, die aufgenommen werden konnten, abgebildet. Es zeigt sich auch hier wie bei der Legierung des Kupfers ein verhältnismäßig kleiner Sprung, der mit der Zeit noch kleiner wird. Auch die Differenz der Austrittsarbeiten zwischen fester und flüssiger Phase gleicht sich aus. Es sind diese Größen bei der ersten Messung (Fig. 14) $\varphi_{fest} = 4{,}0$ Volt; $\varphi_{flüssig} = 5{,}3$ Volt; bei der zweiten Messung (Fig. 15) $\varphi_{fest} = 4{,}58$ Volt; $\varphi_{flüssig} = 4{,}8$ Volt.

Als charakteristische Zahlen für Gold können diese Werte natürlich nicht angesehen werden, jedoch geht aus den Messungen wohl immerhin

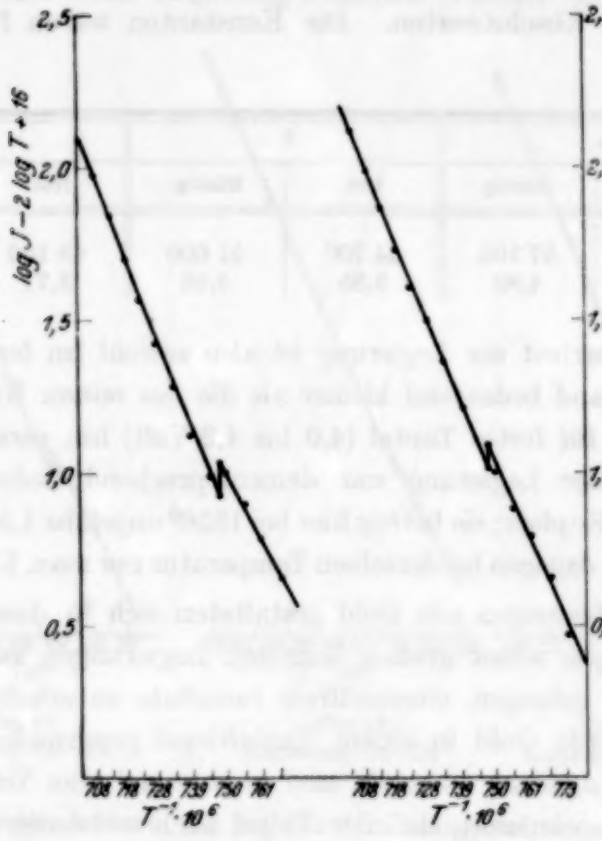


Fig. 14. Legierung Au—Mo.

Fig. 15. Legierung Au—Mo.

soviel hervor, daß auch bei Gold die Diskontinuität im Schmelzpunkt besteht, und zwar mit demselben Vorzeichen wie bei den beiden anderen Metallen. Auch die Austrittsarbeit ändert sich augenscheinlich in demselben Sinne wie bei Kupfer und Silber.

Um volle Sicherheit darüber zu haben, daß es sich bei diesen Erscheinungen auch wirklich um den Legierungsvorgang handelt und nicht um sonst irgendeinen nicht klar erkennbaren Effekt — bei den Messungen

an der Kupferlegierung war es nämlich zuerst durchaus nicht klar, ob das Verschwinden des Knickes auf Legierungsbildung zurückzuführen ist, da dort keine wesentliche Änderung des Schmelzpunkts zu bemerken war —, wurden die Tiegel mit ihrem Inhalt nach vollzogener Messung zur metallographischen Untersuchung gegeben*. Es ergab sich dann bei aufgetretener

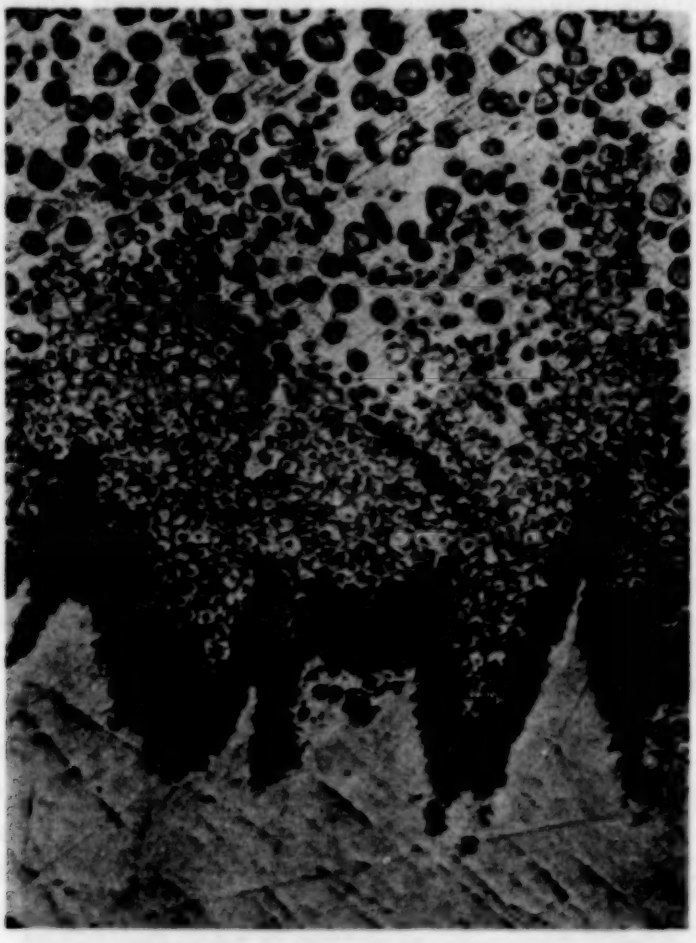


Fig. 16.

Legierungsbildung das folgende Bild an der Berührungsstelle der beiden Metalle (Fig. 16):

Man sieht deutlich, wie die Legierung (alles Dunkelgefärbte im Bilde) die Schmelze von der Berührungsfläche aus zu durchsetzen beginnt. Fig. 17 zeigt das von der Legierung durchsetzte Gold der emittierenden Oberfläche.

* Die Untersuchungen wurden an der hiesigen Technischen Hochschule in der Metallographischen Abteilung von Prof. Guertler durchgeführt. Herrn Dr. Dreibholz möchte ich dafür sowohl als auch für seine verschiedentlichen Ratschläge in all diesen Legierungsfragen hiermit bestens danken.

Diskussion der Meßergebnisse.

Wenn man einen Überblick über die Ergebnisse dieser Messungen zu gewinnen sucht, so scheinen es im wesentlichen drei Tatsachen zu sein, die durch die Untersuchung klar herausgekommen sind:

1. Die Kleinheit der Elektronenströme dieser drei Metalle.

2. Die Temperaturunabhängigkeit (von der linearen Abhängigkeit abgesehen) der Konstanten b und damit der Austrittsarbeit; auch im flüssigen Zustand bleibt die Richardsonsche Gerade gewahrt.

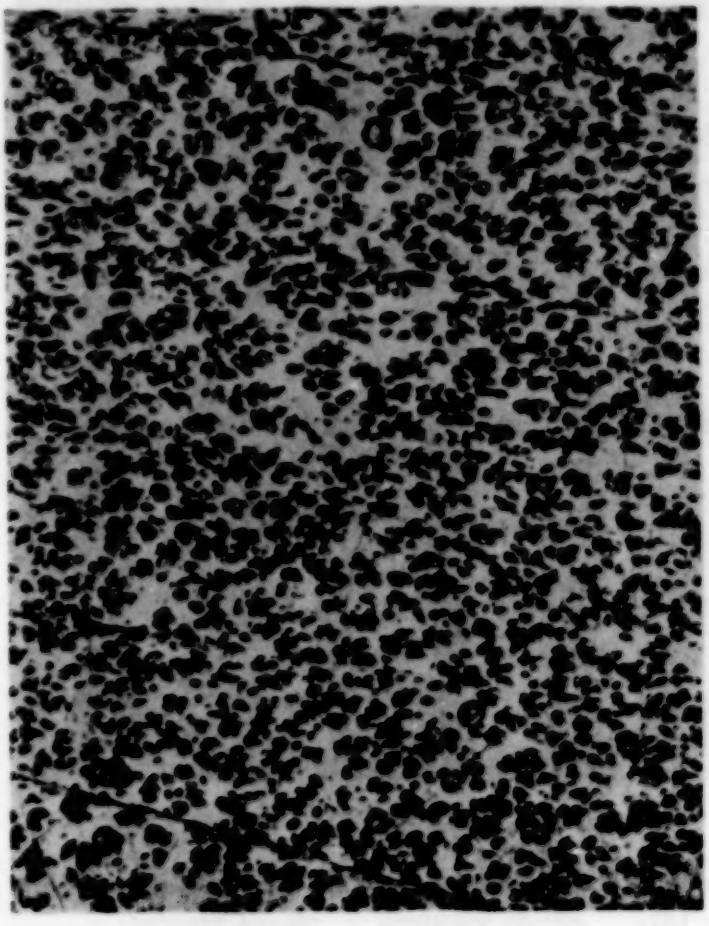


Fig. 17.

3. Die Diskontinuität im Schmelzpunkt in allen drei Fällen, und zwar in dem Sinne, daß die Emission beim Übergang in die flüssige Phase abnimmt und die Austrittsarbeit zunimmt.

Was den ersten Punkt anbetrifft, so ist es wohl recht bemerkenswert, daß die hier gemessenen Sättigungsströme in ihrer Größenordnung durchaus mit den von Goetz gefundenen übereinstimmen. Es muß das gerade

darum hervorgehoben werden, weil es bisher nämlich nicht gelungen war, bei den verschiedenen Untersuchungen auch nur hierin Übereinstimmung zu erzielen. Vielmehr hatte Seiliger bedeutend größere Stromstärken gemessen (Ag: 10^{-6}, Cu: 10^{-5} bis 10^{-4} Amp.), und auch die Werte der ersten Goetzschen Arbeit waren noch andere.

Es mußten daher große Zweifel bestehen, ob in diesen Fällen wirklich der von dem Schmelzgut herrührende Effekt gemessen worden war und nicht ein sich überlagernder durch die Tiegelemission bei Goetz oder durch die Ionisationsströme infolge schlechten Vakuums bei Seiliger. Es ist daher erfreulich, daß die beiden letzten Untersuchungen nach dieser Richtung hin übereinstimmen, trotz der voneinander ganz verschiedenen Methoden, und man kann wohl mit recht großer Sicherheit die in diesen beiden Fällen gemessenen kleinen Ströme als die dem entsprechenden Schmelzgut charakteristische Emission ansehen.

Was die Konstanten anbetrifft, so wird durch die hier ausgeführten Messungen die sich bei Goetz ergebende eigenartige Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit in der flüssigen Phase nicht bestätigt. Im Gegenteil, die gerade Linie bleibt durchaus erhalten, und eine Krümmung konnte bei keinem von den vielen unternommenen Versuchen beobachtet werden. Goetz selbst führt ja diese Temperaturabhängigkeit auf die zunehmende Verdampfung zurück und sieht die kurz nach dem Schmelzen auftretende geringe Austrittsarbeit infolgedessen als die wahrscheinlich richtige an, die spätere Erhöhung dagegen durch die Überlagerung der Ionisationsspannung hervorgerufen.

In den hier gemachten Versuchen zeigt sich nun aber deutlich, daß dem flüssigen Metall durchweg gerade eine hohe Austrittsarbeit zukommt, höher als die der festen Phase, was zu der Goetzschen Auffassung im Widerspruch steht.

Es liegt daher der Gedanke nahe, daß die Krümmung der Goetzschen Kurven vielleicht doch nicht auf die Verdampfung zurückzuführen ist, sondern auf die Anwesenheit von Gasen, die die Gesamtemission heraufsetzen in dem Gebiet nach dem Schmelzen. Goetz bemerkt ja selbst, daß mit zunehmender Erhöhung der Temperatur das Vakuum im Entladungsraum sich verbessert, wahrscheinlich infolge von Gasbindung durch den Niederschlag der stärker werdenden Metalldämpfe, während „bei Herabsetzung der Kathodentemperatur sich Ionisationserscheinungen zeigten".

Unterstützt wird diese Vermutung noch dadurch, daß die Krümmungserscheinung nicht bei Silber, das die größte Verdampfung aufweist, am

stärksten hervortritt, sondern bei Kupfer, bei dem die Gaseinflüsse bekanntlich eine sehr große Rolle spielen.

Im Hinblick auf diese eben angeführten Überlegungen wurde der von Schottky* gemachte Vorschlag zur Nachprüfung des wirklich aus der Oberfläche kommenden Elektronenstroms durchgeführt: es wurden die positiven Ströme untersucht. Diese müssen nach Schottky mit den Elektronenströmen ungefähr die gleiche Größe haben, wenn die Ströme eben nicht im wesentlichen von der emittierenden Substanz, sondern durch Ionisation geliefert werden.

Es ergab sich dabei folgendes Resultat: beim erstmaligen Schmelzprozeß waren die Ströme größer als die Elektronenströme (100fache Größe)

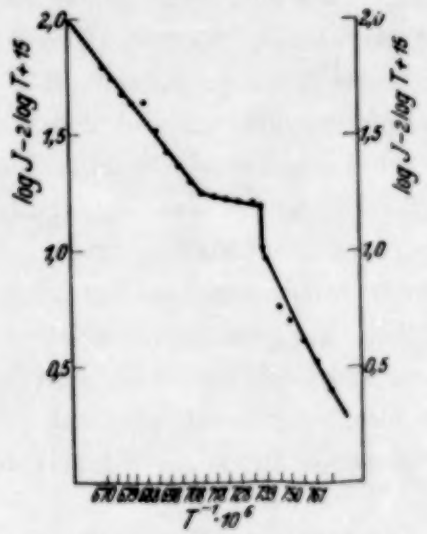


Fig. 18. Kupfer, positive Emission.

und zeichneten sich durch eine geringe Austrittsarbeit und sehr unruhigen Verlauf aus. Die Fig. 18 zeigt die erhaltene Richardsonsche Gerade. Bei mehrmaligem Schmelzen und Erstarrenlassen nahmen dann diese Ströme rapide ab, um schließlich ganz unter den zur Verfügung stehenden Meßbereich zu sinken.

Es ist wohl nach den Beobachtungen mit Sicherheit anzunehmen, daß es sich bei diesen Strömen um Gaseffekte handelt, die bei öfterem Ausheizen des Materials verschwinden. Bemerkenswert ist, daß gerade hier bei der Gasabgabe von seiten des Metalles der Sprung im Schmelzpunkt in der Richtung der Erhöhung der Emission geht, was im Hinblick auf die Erleichterung des Gasaustritts beim Schmelzen gut verständlich ist.

* W. Wien u. F. Harms, Handb. d. Experimentalphys. Bd. XIII [2], S. 124, 1928.

Ob nun die außerordentlich kleinen positiven Ströme des gut entgasten Metalls auch diesen Sprung nach oben aufweisen, wie es Schottky* in seiner Theorie fordert, konnte hier leider nicht nachgewiesen werden. Und ob diese kleinen Ströme nicht doch auch von Gas herrühren, bleibt ohnehin noch eine offene Frage. Jedenfalls ist so viel wohl als erwiesen anzusehen, daß große positive Ströme (größer als 10^{-11} Amp.) auf Verunreinigungen zurückzuführen sind.

Was den Verlauf der Elektronenemission im Schmelzpunkt anbelangt, so kann die Diskontinuität bei Kupfer und Silber wohl als sicher gelten, und auch bei Gold kann man sie für sehr wahrscheinlich halten. Daß die plötzliche Erhöhung der Austrittsarbeit beim Übergang in die flüssige Phase ein Absinken der Gesamtemission zur Folge hat, ist ja recht gut verständlich, daß aber überhaupt gerade eine Erhöhung der Austrittsarbeit auftritt, widerspricht der Vorstellung, die wir von ihr haben. Denn b ist proportional dem Atomabstand, der sich beim Schmelzen des Metalls vermutlich vergrößert, was gerade eine Verkleinerung von b bedeuten würde. Andererseits ist aber zu beachten, daß die Änderung der Austrittsarbeit gerade parallel geht der des Widerstandes der Metalle, die ja auch in der Richtung verläuft, daß sich der Widerstand bedeutend — ungefähr um das Doppelte — erhöht. Von der gaskinetischen Theorie aus gesehen, braucht das nicht notwendig auf der Verminderung der Leitungselektronen und damit auf einer sprunghaften Änderung des Elektronendampfdrucks zu beruhen, sondern die Widerstandserhöhung kann ebenso gut auf eine Verkleinerung der freien Weglänge der Elektronen zurückzuführen sein, die durch größere thermische Bewegung der Atome hervorgerufen wird.

Es ist gerade bei diesen Untersuchungen das herausgekommen, was Goetz** in seiner ersten Arbeit dieser Art vermutet hat, aber experimentell nicht bestätigen konnte. Dagegen zeigen in der letzten Arbeit von Goetz die Kurven ja auch schon vielfach diesen Sprung nach unten. Von einer theoretischen Erklärung dieser Diskontinuität soll hier abgesehen werden, es sei nur noch eins erwähnt. Es bestand der Verdacht, daß dieser Sprung im Schmelzpunkt ein sekundärer Effekt sei, der durch im Metall vorhandenen Wasserstoff hervorgerufen würde. Nach den eingehenden Untersuchungen von Sieverts*** löst nämlich Kupfer in festem sowohl als auch in flüssigem Zustande Wasserstoff außerordentlich gut (Fig. 19).

---

* W. Wien u. F. Harms, Handb. d. Experimentalphsy. Bd. XIII [2], S. 64ff., 1928.

** A. Goetz, Phys. ZS. **24**, 394, 1923.

*** A. Sieverts, ZS. f. phys. Chem. **74**, 283, 1910; **77**, 591, 1911.

Man sieht, daß die Löslichkeit beim Schmelzen sprunghaft zunimmt, ungefähr bis auf den dreifachen Betrag.

Es liegt nun eben der Gedanke nahe, daß der Emissionssprung hervorgerufen wird durch den beim Erstarren sich ausscheidenden und an die Oberfläche tretenden Wasserstoff, der die Emission nach bisherigen Untersuchungen erhöht*. Besonders wird man in dieser Vermutung bestärkt, wenn man die in aufsteigendem Sinne durchlaufenen, stets höher liegenden Meßpunkte der festen Phase des Kupfers betrachtet. Es zeigt sich diese Erscheinung sowohl hier als auch bei Goetz, und gerade bei Kupfer, bei dem infolge seiner elektrolytischen Gewinnung der Wasserstoffgehalt trotz Ausheizens im Vakuum immer noch merklich sein kann.

Es gibt aber doch auch wieder Gründe, die zumindest gegen eine Zurückführung der Diskontinuität ausschließlich auf diesen Effekt sprechen.

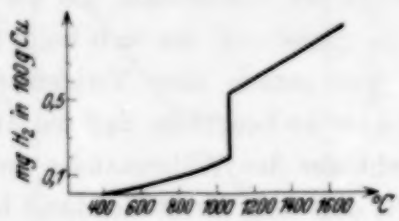


Fig. 19.

Das ist das Vorhandensein des Sprunges auch bei Silber und Gold, von dem bekannt ist, daß Silber** sicher keinen Wasserstoff löst und Gold***, wenn überhaupt, dann nur in ganz geringen Mengen.

Auch das schnelle völlige Verschwinden des Sprunges bei Legierungsbildung wäre eigentlich bei bloßer Zurückführung auf Gase nicht zu erklären.

Es hat mithin den Anschein, daß der Emissionssprung im Schmelzpunkt doch durch innere Strukturänderungen des Metalles bedingt ist, daß aber bei Kupfer diese Erscheinung besonders stark hervortritt durch Überlagerung eines in gleicher Richtung verlaufenden Gaseffektes. Es möge noch erwähnt werden, daß Silber für Sauerstoff** eine ganz ähnliche Absorptionsfähigkeit aufzeigt, wie Kupfer für Wasserstoff, und daß daher, da Sauerstoff die Gesamtemission herabsetzt****, bei Silber ein Zusatzeffekt auftreten könnte, der dem primären Verlauf in der Richtung gerade entgegengesetzt ist, also ihn verdecken könnte. Bei Goetz zeigt die Silber-

---

* H. Simon, ZS. f. techn. Phys. **5**, 221, 1924; **8**, 434, 1927.
** A. Sieverts, ZS. f. phys. Chem. **68**, 115, 1909.
*** E. Jurisch u. A. Metz, ZS. f. anorg. Chem. **92**, 329, 1915.
**** I. Langmuir, Phys. ZS. **15**, 516; 1914.

emission tatsächlich einen Sprung in Richtung der Erhöhung der Emission beim Schmelzen.

Aus all den Betrachtungen folgt, daß es sehr interessant wäre, diese Messungen einerseits bei verschiedenen willkürlich im Rohre belassenen Restgasen vorzunehmen, und andererseits jegliche Gasreste durch Eintauchen des ganzen Entladungsrohres in flüssige Luft zu beseitigen.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine neue Methode und Versuchsanordnung angegeben zur Untersuchung der Elektronenemission beim Schmelzen der Metalle.

2. Die Ergebnisse dieser Versuche sind im wesentlichen folgende:

a) In der festen Phase der drei Metalle Silber, Gold und Kupfer und auch noch in ihrem Schmelzpunkt ist die Elektronenemission gering, sie liegt gerade an der Grenze der in diesem Falle meist verwandten Meßinstrumente. Früher gemessene bedeutend größere Ströme sind mit Sicherheit auf Fälschungen durch Tiegelemission oder Gaseffekte der verschiedensten Art zurückzuführen.

b) Die Austrittsarbeit ist temperaturunabhängig, sowohl im festen wie im flüssigen Zustand.

c) Der Schmelzpunkt kennzeichnet sich durch eine Diskontinuität der Richardsonschen Geraden in dem Sinne, daß die Elektronenemission beim Übergang in den flüssigen Zustand sinkt, was parallel geht mit einer bedeutenden Erhöhung der Austrittsarbeit.

d) Bei Legierungsbildung zwischen Schmelzgut und Tiegelmaterial verschwindet dieser Sprung im Schmelzpunkt mit fortschreitender Legierung vollständig, und die Austrittsarbeiten im festen und im flüssigen Zustande zeigen — abgesehen von anderen Absolutwerten — nicht mehr solch eine große Differenz gegeneinander wie beim reinen Metall.

3. Die Ergebnisse werden diskutiert und verglichen mit denen der bisherigen Arbeiten, im besonderen mit den Resultaten der letzten Arbeit von Goetz, mit denen sie einige wesentliche Übereinstimmungen zeigen. Und es wird besonders ein auch hier und überhaupt bei diesen Versuchen möglicher Gaseffekt erörtert, der auf der Löslichkeit von Wasserstoff und Sauerstoff in den Metallen beruht.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Physikalischen Institut der Universität Berlin. Für die Anregung zu diesen Untersuchungen und für das stete Interesse und die freundliche Unterstützung möchte ich Herrn Prof. Dr. A. Wehnelt an dieser Stelle nochmals sehr danken.

Ebenso bin ich dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu großem Dank verpflichtet für seine weitgehende Unterstützung, ohne welche die Arbeit in dieser Art nicht hätte durchgeführt werden können.

Der Firma Osram danke ich für die mir zur Verfügung gestellten verschiedenen Bleche der hochschmelzenden Metalle, und ferner möchte ich auch nicht versäumen, Herrn Dr. Klumb meinen besten Dank auszusprechen für seine wertvollen Ratschläge in bezug auf die technische Seite dieser Arbeit.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Oktober 1930.

Ansätze zur Quantenelektrodynamik.

Von **Max Born** in Göttingen unter Mitwirkung von **Georg Rumer**.

(Eingegangen am 13. März 1931.)

Die Schwierigkeiten, die sich in der Quantenelektrodynamik durch das Unendlichwerden der Eigenenergie des Elektrons (Protons) und der Nullpunktsenergie des Hohlraums ergeben, werden auf dieselbe Wurzel zurückgeführt und es wird versucht, sie durch ein neues Prinzip zu beheben.

Einleitung. Die vorhandenen Ansätze zu einer Quantenelektrodynamik führen zu einer Reihe von physikalisch unzulässigen Folgerungen, von denen mir diese die wichtigsten scheinen:

1. Das Strahlungsfeld, der gequantelte Hohlraum, bekommt eine unendliche Nullpunktsenergie.

2. Die elektrische Selbstenergie des Elektrons (Protons) wird unendlich groß; dasselbe gilt für andere Größen, die die Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes mit dem Elektron beschreiben (z. B. erhält man nach Weißkopf und Wigner* zwar eine endliche Linienbreite infolge der Strahlungsdämpfung, aber nach Oppenheimer und Waller** eine unendliche Verschiebung der Linienmitte).

Zu diesen konkreten Schwierigkeiten kommen noch andere dunklerer Art, wie das Auftreten der Zustände negativer Energie und des Ladungswechsels in der Diracschen Elektronentheorie; ferner ist als Einwand der Vorwurf zu buchen, daß die bekannten Theorien nicht den leisesten Hinweis auf den Mechanismus der Kernbildung und Kernumwandlung enthalten.

Der Hauptmangel scheint, wie oft betont worden ist, an der Behandlung des Elektrons als Punktladung zu liegen. Es gibt eine genügende Zahl physikalischer Hinweise, daß sowohl Elektron wie Proton eine endliche Ausdehnung haben.

Die Einführung dieser Vorstellung wiederum ist darum schwierig, weil der ganze Formalismus der Quantenmechanik sowie ihre statistische Interpretation nur auf Systeme von Massenpunkten bzw. von diskreten Freiheitsgraden passen. So scheint mir auch die Heisenberg-Paulische

---

* V. Weißkopf u. E. Wigner, ZS. f. Phys. **63**, 54, 1930.

** R. Oppenheimer, Phys. Rev. **35**, 461, 1930; J. Waller, ZS. f. Phys. **62**, 673, 1930.

Behandlung des Feldes, deren Ansätze durch Grenzübergang vom diskreten Punktsystem plausibel gemacht werden, künstlich und unbefriedigend.

Im folgenden will ich einige Gedanken zu einer künftigen Quantenelektrodynamik mitteilen. Es handelt sich keineswegs um eine geschlossene Theorie, sondern um einige provisorische Betrachtungen: doch scheinen mir die Ergebnisse so verlockend, daß ich sie bekanntgeben möchte, und zwar etwa in der Reihenfolge, wie sie gefunden wurden.

§ 1. Vermeidung der Singularität beim Coulombschen Potential. Von den möglichen Angriffspunkten schien mir folgende „naive" Frage am leichtesten zu beantworten: Kann man überhaupt zur Erzielung endlicher Selbstenergie des Elektrons eine Abänderung des Coulombschen Potentials ε/r vornehmen, die einigermaßen „rationell" aussieht?

Im Koordinatenraum scheint dies ganz unmöglich zu sein: $1/r$ ist nun einmal die kugelsymmetrische Lösung von $\Delta\varphi = 0$, und Änderungen an der Differentialgleichung vorzunehmen, läßt der Willkür beliebigen Spielraum.

Dagegen führt die Transformation in den „Impulsraum" zu einem vernünftigen Vorschlag. Man beweist leicht folgende Integralformel:

$$\frac{e^{-\varkappa r}}{r} = \int \frac{4\pi e^{2\pi i(\mathfrak{p}\mathfrak{r})}}{4\pi^2 p^2 - \varkappa^2}\, dP, \qquad \varkappa > 0. \tag{1}$$

Hier ist $\mathfrak{r}$ der Ortsvektor mit den Komponenten x, y, z; $\mathfrak{p}$ ein „Impulsvektor", p sein Betrag*, $dP = d\mathfrak{p}_x d\mathfrak{p}_y d\mathfrak{p}_z$ und zu integrieren ist über den ganzen $\mathfrak{p}$-Raum. Diese Fourierdarstellung *versagt* für $\varkappa = 0$; das Integral wird divergent. Immerhin existieren für die Funktion $1/r$ bestimmte Fourierkoeffizienten, nämlich

$$\frac{1}{r} \longrightarrow \frac{1}{\pi p^2}. \tag{2}$$

Das Unendlichwerden beruht auf der Unendlichkeit des Integrationsgebiets im $\mathfrak{p}$-Raume. Es liegt nun nahe zu versuchen, was herauskommt, wenn man ein endliches Gebiet nimmt, etwa die Kugel

$$|\mathfrak{p}| = p < p_0. \tag{3}$$

Dann ergibt eine leichte Rechnung

$$\varphi(\mathfrak{r}) = \frac{\varepsilon}{\pi} \int\limits_{p<p_0} \frac{e^{2\pi i(\mathfrak{p}\mathfrak{r})}}{p^2}\, dP = \frac{\varepsilon}{r} \cdot \frac{2}{\pi} \int\limits_0^{2\pi p_0 r} \frac{\sin x}{x}\, dx. \tag{4}$$

* In den üblichen Einheiten ist unsere Größe hp der Impuls. Natürlich ist $\mathfrak{p}$ hier nicht „der Impuls des Elektrons", sondern vorläufig eine mathematische Hilfsgröße.

Diese Funktion hat einige vernünftige Eigenschaften: Für große r wird das Integral bekanntlich gleich $\pi/2$, der Faktor von ε/r also gleich 1; für kleine r aber bleibt $\varphi(\mathfrak{r})$ endlich:

$$r \to \infty: \quad \varphi(\mathfrak{r}) \to \frac{\varepsilon}{r}, \tag{5}$$

$$r \ll \frac{1}{p_0}: \quad \varphi(\mathfrak{r}) = 4\varepsilon p_0\left(1 - \frac{2}{9}\pi^2 p_0^2 r^2 + \cdots\right). \tag{6}$$

Störend aber ist, daß zwischen dem konstanten Wert im Zentrum und dem Coulombschen Verhalten außen ein Zwischengebiet mit kleinen Schwankungen um eine glatte Kurve herum liegt.

Wegen dieser Schwankungen wird man geneigt sein, den naheliegenden Gedanken, „es gibt in der Welt keine Wellen von kürzerer Wellenlänge als $1/p_0$", sogleich wieder zu verwerfen.

Man kann ihn aber in vernünftiger Weise so abändern, daß jene störenden Schwankungen fortfallen; man muß nur fordern:

*Die Anzahl der ein Elektron aufbauenden Wellen ist endlich; Wellen mit einer Wellenlänge kürzer als eine bestimmte Länge $r_0 = 1/p_0$ sind selten, und zwar gemäß dem Gaußschen Fehlergesetz**:

$$g(\mathfrak{p}) = g_0\, e^{-\pi\left(\frac{p}{p_0}\right)^2}, \qquad \int g(\mathfrak{p})\, dP = g_0 p_0^3. \tag{7}$$

Der Normierungsfaktor g_0 bleibe noch offen. Wir hätten dann das Coulomb-Ersatzpotential durch Verbindung von (7) und (2) zu konstruieren:

$$\varphi(\mathfrak{r}) = \frac{g_0}{\pi}\int \frac{e^{-\pi\left(\frac{p}{p_0}\right)^2}}{p^2} e^{2\pi i(\mathfrak{p}\mathfrak{r})}\, dP, \tag{8}$$

ein Integral, das konvergiert und unschwer auszuwerten ist. Statt dies direkt zu tun, ist es bequemer, zunächst das Verteilungsgesetz (7) als Fourierkoeffizient einer räumlichen Dichte aufzufassen, definiert durch

$$f(\mathfrak{r}) = \int g(\mathfrak{p})\, e^{2\pi i(\mathfrak{p}\mathfrak{r})} dP, \tag{9}$$

und dann $\varphi(\mathfrak{r})$ als zentralsymmetrische Lösung von

$$\Delta\varphi = -4\pi\varrho(\mathfrak{r}), \qquad \varrho(\mathfrak{r}) = \varepsilon f(\mathfrak{r}) \tag{10}$$

mit der Normierungsbedingung ($dS = dx\,dy\,dz$)

$$\int f(\mathfrak{r})\, dS = 1 \tag{11}$$

* Ich glaube nicht, daß diese Hypothese — trotz formaler Analogien — etwas mit Heisenbergs Unschärferelation und Wellenpaketen zu tun hat (siehe hierzu § 3).

zu bestimmen. Aus (9) und (11) folgt leicht

$$f(\mathfrak{r}) = \frac{e^{-\pi\left(\frac{r}{r_0}\right)^2}}{r_0^3}, \quad r_0 = \frac{1}{p_0}, \quad g_0 = 1. \tag{12}$$

Die Bestimmung $g_0 = 1$ hat nach (7) zur Folge, daß die Anzahl der „ein Elektron aufbauenden Wellen" bei gleichmäßiger Verteilung im $\mathfrak{p}$-Raum gerade den Würfel, dessen Kante p_0 ist, mit der Dichte 1 erfüllen würde. Ersetzt man p_0 durch hp_0, wo dann p_0 einen Impuls in gewöhnlichen Einheiten darstellt, so geht die Gleichung $r_0 p_0 = 1$ über in

$$r_0 p_0 = h \tag{12a}$$

und bedeutet, daß *es im Phasenraum eine ausgezeichnete Zelle der Größe h von bestimmten Seitenlängen gibt.* Sodann erhält man aus (10)

$$\varphi(\mathfrak{r}) = \frac{\varepsilon}{r} G\left(\sqrt{\pi}\,\frac{r}{r_0}\right), \tag{13}$$

wo

$$G(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-y^2}\, dy \tag{14}$$

das Gaußsche Fehlerintegral ist.

(13) ist die gewünschte Verbesserung von (4); man hat die Grenzfälle

$$r \to \infty: \quad \varphi(\mathfrak{r}) \to \frac{\varepsilon}{r}, \tag{15}$$

$$r \ll r_0: \quad \varphi(\mathfrak{r}) = \frac{2\varepsilon}{r_0}\left(1 - 2\left(\frac{r}{r_0}\right)^2 + \cdots\right) \tag{16}$$

und dazwischen einen glatten Übergang.

Wir wollen nun annehmen, im Elektron bestehe wirklich die Dichteverteilung $\varrho(\mathfrak{r}) = \varepsilon f(\mathfrak{r})$, im übrigen gelten die gewöhnlichen Gesetze der Elektrostatik — vorbehaltlich späterer quantenmechanischer Umdeutung. Dann ist die elektrostatische Feldenergie gegeben durch einen der beiden Ausdrücke

$$U_0 = \frac{1}{8\pi} \int (\operatorname{grad} \varphi)^2\, dS = \frac{1}{2} \int \varrho\, \varphi\, dS, \tag{17}$$

die auf Grund von (10) ineinander übergehen. Beide sind zur Berechnung gleich bequem; nehmen wir den zweiten, so haben wir nach (12) und (13)

$$U_0 = \frac{\varepsilon^2}{r_0^3}\,\frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-\pi\left(\frac{r}{r_0}\right)^2} \frac{1}{r} G\left(\sqrt{\pi}\,\frac{r}{r_0}\right) 4\pi r^2\, dr,$$

und nach einfacher Umformung durch partielle Integration

$$U_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\varepsilon^2}{r_0}. \tag{18}$$

Die Selbstenergie der Ladungsverteilung ist also endlich. Als ihre Ruhemasse werden wir die Größe $m_0 = \frac{1}{c^2} U_0$ ansprechen.

In der Folge werden wir r_0 kurz als „Radius" des Teilchens (Elektrons, Protons) bezeichnen.

§ 2. Die Nullpunktsenergie des Hohlraums. Man kann bekanntlich dem Strahlungshohlraum (Lichtquantengas) durch Fourieranalyse ein System von harmonischen Oszillatoren zuordnen derart, daß die Gesamtenergie des Hohlraums

$$E = \sum_a h \nu_a (n_a + \tfrac{1}{2}) \tag{19}$$

wird. Man hat also eine Nullpunktsenergie

$$E_0 = \tfrac{1}{2} \sum_a h \nu_a, \tag{20}$$

und diese wird natürlich unendlich groß. Denn man pflegt ja die Quantenmechanik nur auf die Amplituden der Fourierkomponenten (Eigenschwingungen) anzuwenden, dagegen diese selbst klassisch abzuzählen. Danach ist die Anzahl der Eigenschwingungen pro Volumeneinheit im Frequenzintervall $d\nu$

$$dz = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu, \tag{21}$$

ihre Gesamtzahl und erst recht die Nullpunktsenergie (20) sind also unendlich.

Wir wenden nun unser Prinzip auf diesen Fall an; denn wir werden naturgemäß anzunehmen haben, daß es für *jedes* System gilt, wobei nur der „Radius" r_0, die Streuung der Gaußverteilung, für das System charakteristisch ist. Während in der Elektrostatik p_0^{-1} nur eine „mathematische" Wellenlänge bedeutete, handelt es sich hier um *wirkliche* Wellen, und zwar in dem Sinne, daß zu jeder Welle der Länge $\lambda = p^{-1}$ auch eine Frequenz ν gehört, gemäß der Gleichung

$$p = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}. \tag{22}$$

In der p-Skale ist die Verteilung der Wellen durch (7) gegeben; den Normierungsfaktor g_0 lassen wir vorläufig unbestimmt. Dann hat man

$$dz = 2\, g(\mathfrak{p})\, dP = g_0 \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 e^{-\pi \left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^2} d\nu, \tag{23}$$

wo der Faktor 2 deswegen zugefügt ist, weil zu jedem Wellenvektor $\mathfrak{p}$ zwei zueinander senkrecht polarisierte Lichtwellen gehören. *Die Formel (23) geht für $\nu \ll \nu_0$ in (21) über, wenn $g_0 = 1$ gesetzt wird*; damit gelangen wir aber zur *selben* Normierung, die wir bei den Elektronen aus der Vorstellung gewonnen hatten, daß die Wellen ein räumliches Teilchen zusammensetzen [Normierungsformel (11)]. Hier darf man zwar die Normierung, aber nicht diese Vorstellung übertragen. Denn der Begriff des Lichtquants bezieht sich auf die Energie, nicht auf die räumliche Anordnung von Wellen. Man wird so definieren:

Zunächst ist die „Anzahl der Eigenschwingungen pro Volumeneinheit"

$$z = 2\int g(\mathfrak{p})\, dP = \frac{8\pi}{c^3}\int_0^\infty \nu^2\, e^{-\pi\left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^2} d\nu = 2\left(\frac{\nu_0}{c}\right)^3 = \frac{2}{\lambda_0^3}; \qquad (24)$$

auf den Kubus der Wellenlänge λ_0 kommt also gerade *eine* Schwingung einer bestimmten Polarisationsrichtung. Davon zu unterscheiden ist die „Anzahl der Lichtquanten", die von der Gesamtenergie abhängt. Für die Nullpunktsenergie erhält man z. B.

$$E_0 = \frac{h}{2}\cdot 2\int_0^\infty \nu\, g(\mathfrak{p})\, dP = h\nu_0 \frac{2\pi^3}{\lambda_0^3} = h\nu_0 \cdot \pi^3 z; \qquad (25)$$

die „Anzahl der Lichtquanten $h\nu_0$ im Grundzustand des Hohlraums" ist also

$$n_0 = \frac{E_0}{h\nu_0} = \frac{2\pi^3}{\lambda_0^3} = \pi^3 z. \qquad (26)$$

Im Wellenlängenkubus liegen also $2\pi^3$ Quanten; auf jede Schwingung fallen π^3 Quanten. Für erregte Zustände des Hohlraums ergeben sich andere Anzahlen für die insgesamt vorhandenen Lichtquanten, je nach den Werten der Quantenzahlen n_a in Formel (19)*.

---

* Die Abänderung des Verteilungsgesetzes der Frequenzen hat eine Modifikation der Planckschen Strahlungsformel und der entsprechenden statistischen Gesetze für die Materie zur Folge. Doch sind diese Abweichungen außerordentlich geringfügig, wenigstens bei irdischen Verhältnissen. So ist z. B. für das Stefan-Boltzmannsche Gesetz der Gesamtstrahlung erst bei Temperaturen über 10^{10} grad abs. eine merkliche Abweichung von der T^4-Formel vorhanden. Vielleicht spielt diese aber in der Astronomie bei der Berechnung der Verhältnisse im Sterninnern eine Rolle.

Wegen der Normierung $g_0 = 1$ spielt aber beim Lichtquant die Wellenlänge λ_0 für manche Eigenschaften genau dieselbe Rolle wie beim Elektron (Proton) der Radius r_0; wir kommen darauf zurück.

Durch das abgeänderte Verteilungsgesetz (23) kann man nun, wie mir scheint, in der Quantenelektrodynamik alle auf dem Unendlichwerden von gewissen Gliedern beruhenden Schwierigkeiten ohne weiteres aus der Welt schaffen. Man nehme etwa die gequantelten Feldgleichungen, wie sie Weyl in der neuen Auflage seines Buches „Gruppentheorie und Quantenmechanik" in Kap. IV, § 12, Formel (12, 11), angibt, ersetze die „Greensche Funktion" $G(P_r, P_s)$ der elektrostatischen Wechselwirkung durch die neue potentielle Energie zwischen zwei Teilchen P_r und P_s, die man leicht aus unseren Formeln des § 2 berechnet, und führe schließlich alle Summen über die Eigenschwingungen des Hohlraums nicht mit dem klassischen Verteilungsgesetz (21), sondern mit dem neuen (23) aus. Dann treten, soweit ich sehen kann, keinerlei Unendlichkeiten auf, und man erhält auf jede richtig gestellte Frage über die Wechselwirkung von Licht und Materie eine eindeutige Antwort. Ich will aber auf dies Verfahren nicht eingehen, weil es im Grunde doch unbefriedigend ist*; die geschilderte Einführung der endlichen Teilchengröße ist ganz äußerlich und muß zu falschen Resultaten führen, sobald Prozesse ins Spiel kommen, bei denen der Abstand der Teilchen von der Größenordnung ihrer Radien wird. Gerade auf solche Prozesse aber kommt es an; denn wenn Quantenelektrodynamik überhaupt einen Sinn haben soll, so kann es doch nur der sein, die Konstitution der Kerne und ihre Beziehungen aufzudecken, also Fragen zu behandeln, bei denen Teilchen in unmittelbarste Berührung gelangen. Ich werde am Schluß einige Betrachtungen mitteilen, die in dieser Richtung liegen; dazu muß ich aber vorher andeuten, wie sich die vorgeschlagene Hypothese vielleicht an die Begriffe der Quantenmechanik anschließen läßt.

§ 3. Beziehung zur Quantenmechanik. Setzt man

$$\psi(\mathfrak{r}, \mathfrak{p}) = e^{-\frac{\pi}{2}\left(\frac{p}{p_0}\right)^2} e^{2\pi i(\mathfrak{p}\mathfrak{r})}, \tag{27}$$

so läßt sich die Formel (9) so schreiben:

$$f(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}') = \int \psi(\mathfrak{r}, \mathfrak{p}) \cdot \psi(\mathfrak{r}', \mathfrak{p})\, dP. \tag{28}$$

---

* Man erkennt die Schwierigkeit schon an der einfachen Diracschen Gleichung für das einzelne Elektron. In dieser sind die elektromagnetischen Potentiale mit anderen Faktoren (nämlich 1, α_1, α_2, α_3) versehen als das Massenglied (Faktor α_4). Dadurch ist die Auffassung der Masse als „Selbstenergie" nicht ohne weiteres möglich.

Sie erscheint dann als *Matrixelement* des identischen Operators *1* bezüglich des Funktionensystems (27). Dieses ist im gewöhnlichen (Weylschen) Sinne orthogonal, aber nicht auf 1 normiert, sondern auf die Basisfunktion

$$g(\mathfrak{p}) = e^{-\pi\left(\frac{p}{p_0}\right)^2}, \quad \int g(\mathfrak{p})\, dP = p_0^3. \tag{29}$$

Das ist natürlich mathematisch zulässig; was bedeutet es aber physikalisch?

In der Quantenmechanik bedeutet das Quadrat der Wellenamplitude die Wahrscheinlichkeit dafür, ein Teilchen vom Impuls $\mathfrak{p}$ am Orte $\mathfrak{r}$ zu finden oder umgekehrt. Da nun der Raum homogen ist, so muß für freie Teilchen, denen ebene Wellen entsprechen, diese Wahrscheinlichkeit konstant sein: dadurch ist die Normierung auf *1* vorgeschrieben.

Hier in unserer elektrostatischen Betrachtung aber haben die Wellen sicher eine ganz andere Bedeutung: in gewissem Sinne *bilden* sie das Teilchen, vielleicht sind sie aber auch der Ausdruck für eine *absolute* Unbestimmtheit des Teilchenorts, entsprechend der Normierungsfunktion (29). Die Bewegung des Teilchens als Ganzes (wobei es sich auch deformieren wird) ist ein Problem, das eine Schicht höher liegt als die hier behandelten Fragen.

Ähnliches gilt auch für den Hohlraum. Auch der nicht angeregte Hohlraum ist ein physikalisches Etwas. Man bekommt ja bekanntlich in der Diracschen Theorie der Strahlung gerade die spontane Emission durch Berücksichtigung der Kopplung eines Atoms mit dem *strahlungsfreien* Hohlraum (alle $n_\alpha = 0$). Also ist es sinnvoll, dem Hohlraum als Ganzem eine Eigenschaft zuzuschreiben, wie es unsere Formel (29) für die Anzahl seiner „Freiheitsgrade" darstellt.

Man beachte den Unterschied gegen Heisenbergs Wellenpakete! Diese beziehen sich auf Aussagen über die *gleichzeitige* Meßbarkeit von Ort und Impuls eines punktförmigen Teilchens, während unser Postulat eine Aussage über die Konstitution des Teilchens als physikalisches Gebilde ist. Auch bei Heisenberg werden Pakete von der Form Gaußscher Verteilungen konstruiert; aber die Streuung eines solchen Paketes ist ganz willkürlich wählbar; es besteht nur eine Abhängigkeit zwischen der Streuung im Koordinaten- und im Impulsraum (Unschärferelation), während wir hier für jede Teilchenart eine *bestimmte* Schärfe, den „Radius", vorschreiben. Man könnte diese Wellen, die dem unangeregten Hohlraum oder einem ruhenden Teilchen entsprechen, *Nullwellen* nennen. Das Gesetz ihrer Verteilung ist nicht von einem Experiment abhängig (wie bei Heisenbergs Wellenpaketen), sondern durch die Natur des physikalischen Systems bestimmt. Zu jedem System gehört im Phasenraum eine aus-

gezeichnete Zelle mit den Kanten r_0, p_0, wobei nicht nur der Inhalt durch die für *alle* Zellen geltende Planckschе Gleichung $r_0 p_0 = h$ bestimmt ist, sondern darüber hinaus auch ihre Form (die Kantenlängen selbst).

Ich meine, daß eine vollständige Feldtheorie von diesen „Nullwellen" (27) auszugehen hätte, welche einerseits die Teilchen, andererseits den Hohlraum als physikalisches System bilden, und dann die Wechselwirkungen solcher Nullwellenpakete bestimmen sollten. Aber von einer solchen Feldtheorie, die auch die Vorgänge bei Annäherung und Verschmelzung der Teilchen umfaßt, sind wir wohl noch weit entfernt. Indessen scheinen die hier vorgeschlagenen primitiven Begriffsbildungen ausreichend, um einfache qualitative Aussagen über den Verschmelzungsvorgang zu machen. Diese Betrachtungen, zu denen eine Arbeit von Fürth* die Anregung gab, will ich zum Schluß mitteilen.

§ 4. Vereinigung von Teilchen. Wir gehen von einer einfachen mathematischen Formel aus: Es seien

$$F(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}') = A e^{-\alpha(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')^2}, \quad G(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}') = B e^{-\beta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')^2} \tag{30}$$

zwei Gaußsche Fehlerfunktionen; aus ihnen bilden wir das „Matrixprodukt"

$$H(\mathfrak{r},\mathfrak{r}') = \int F(\mathfrak{r},\mathfrak{r}') G(\mathfrak{r}'',\mathfrak{r}')\, dS'' = AB \int e^{-\alpha(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'')^2 - \beta(\mathfrak{r}''-\mathfrak{r}')^2} dS''. \tag{31}$$

Dann zeigt eine leichte Rechnung, daß H selbst wieder eine Gaußsche Fehlerfunktion

$$H(\mathfrak{r},\mathfrak{r}') = C e^{-\gamma(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')^2} \tag{32}$$

ist, wobei

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta}. \tag{33}$$

Sind überdies F und G auf 1 normiert, also

$$A = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2}, \quad B = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2}, \tag{34}$$

so gilt auch

$$C = \left(\frac{\gamma}{\pi}\right)^{3/2}. \tag{35}$$

Nun liegt der Gedanke nahe, die *Vereinigung zweier Elementarteilchen* zu einem dritten dadurch zu beschreiben, daß man diesem als Dichtefunktion

---

* R. Fürth, ZS. f. Phys. **57**, 429, 1929. Leider ist die einfache Idee, die zu einer Größenordnungsrelation zwischen dem Verhältnis der Massen von Proton und Elektron führt, dadurch entstellt, daß durch willkürliche Zusatzhypothesen eine erstaunliche Übereinstimmung der Zahlenwerte vorgetäuscht wird.

$f(\mathfrak{r}, \lambda_0)$ das Matrixprodukt der Dichtefunktionen der primären Teilchen $f(\mathfrak{r}, r_1)$, $f(\mathfrak{r}, r_2)$ zuordnet:

$$f(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}', \lambda_0) = \int f(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'', r_1) \cdot f(\mathfrak{r}''-\mathfrak{r}', r_2)\, dS''; \tag{36}$$

dann hat man nach (33):

$$\lambda_0^2 = r_1^2 + r_2^2. \tag{37}$$

Wir haben dabei für den Radius des dritten Teilchens das Zeichen λ_0 gewählt, weil wir gleich an die Verschmelzung eines Protons (1) und eines Elektrons (2) zu einem „Neutron" unter Aussendung von Strahlung denken*.

Wir werden weiter annehmen, daß für solche Prozesse der Energie- und der Impulssatz gelten. Zunächst betrachten wir die Energie der beiden elektrischen Teilchen, die bei der Vereinigung aus unendlicher Entfernung frei wird, und berechnen sie nach den Regeln der Elektrostatik in derselben Weise, wie wir in § 1 die Eigenenergie eines Teilchens bestimmt haben (was natürlich sehr anfechtbar ist). Wir haben die elektrostatischen Dichten und Potentiale [siehe § 1, (10), (12), (13)]:

$$\left.\begin{aligned} \varrho_1 &= \varepsilon_1 f(\mathfrak{r}, r_1), \qquad \varphi_1 = \frac{\varepsilon_1}{r} G\left(\sqrt{\pi}\,\frac{r}{r_1}\right), \\ \varrho_2 &= \varepsilon_2 f(\mathfrak{r}, r_2), \qquad \varphi_2 = \frac{\varepsilon_2}{r} G\left(\sqrt{\pi}\,\frac{r}{r_2}\right) \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

und bilden daraus die Energie der superponierten Ladungen:

$$U = \tfrac{1}{2}\int (\varrho_1 + \varrho_2)(\varphi_1 + \varphi_2)\, dS. \tag{39}$$

Die Ausrechnung ergibt:

$$U = \frac{\varepsilon_1^2}{\sqrt{2}\, r_1} + \frac{\varepsilon_2^2}{\sqrt{2}\, r_2} + \frac{2\,\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2}}; \tag{40}$$

die beiden ersten Glieder sind die Selbstenergien der getrennten Teilchen, das letzte ist die Arbeit, die bei der Vereinigung aus unendlicher Entfernung bis zur Deckung der Mittelpunkte frei wird.

Für Proton (1) und Elektron (2) ist $\varepsilon_1 = -\varepsilon_2 = \varepsilon$ und erfahrungsgemäß $r_1 \ll r_2$. Wir können daher mit großer Annäherung die beiden letzten Glieder weglassen und haben als die bei der Vereinigung frei werdende Energie wesentlich die Eigenenergie des Protons:

$$U = \frac{\varepsilon^2}{\sqrt{2}\, r_1}. \tag{41}$$

Dieser Umstand befreit uns auch von dem vielleicht unzutreffenden Rechenverfahren, das zur Formel (40) geführt hat; denn daß (41) unter allen Umständen näherungsweise richtig sein wird, ist höchst plausibel.

* Bei Fürth werden die Radien selbst addiert, nicht ihre Quadrate.

Wir können nun erwarten, daß bei der Vereinigung der Teilchen eine Wellenlänge emittiert wird, die nicht weit von der Wellenlänge $\lambda_0 = c/\nu_0$ liegt, die in § 2 als charakteristisch für den Hohlraum eingeführt worden ist; wir setzen etwa $\lambda = z\lambda_0$ und vermuten, daß z eine von 1 nicht sehr verschiedene Zahl sein wird. Dann besagt der Energiesatz:

$$h\nu = hz\frac{c}{\lambda_0} = \frac{\varepsilon^2}{\sqrt{2}r_1}; \tag{42}$$

dazu kommt die Relation (37), die sich wegen $r_1 \ll r_2$ vereinfacht zu

$$\lambda_0 = r_2. \tag{43}$$

Mithin folgt

$$\frac{r_1}{r_2} = z\frac{\varepsilon^2}{\sqrt{2}hc} = z\frac{\alpha}{2\pi\sqrt{2}}, \tag{44}$$

wo

$$\alpha = \frac{2\pi\varepsilon^2}{hc} = \frac{1}{136}$$

die bekannte Feinstrukturkonstante ist. Für das Massenverhältnis bekommt man

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{r_2}{r_1} = 1210\,z, \tag{45}$$

also die richtige Größenordnung; um den wirklichen Wert 1838 zu erhalten, muß $z = 1{,}52$ genommen werden.

Wir haben den Impulssatz nicht berücksichtigt, was gewiß unerlaubt ist. Würde ein monochromatisches Lichtquant emittiert werden, so würde der Impulssatz überhaupt solche Vereinigungsprozesse verbieten. Es ist aber wohl anzunehmen, daß die entstehende Strahlung eine spektrale Breite hat, die sich um die Frequenz ν_0 gruppiert; dann besteht auch bei Berücksichtigung des Impulssatzes eine endliche Übergangswahrscheinlichkeit. Aber da es nicht möglich ist, diese zu berechnen, insbesondere die Richtungsverteilung der entstehenden Strahlung festzustellen, muß man sich bei der Berechnung des Massenverhältnisses mit unserer rohen Abschätzung begnügen.

Es ist verlockend, die hier angedeutete Idee weiter zu verfolgen: Man kann ja auch mehrere Protonen und Elektronen zu höheren Kernen vereinigen und annehmen, dem entspreche die Matrixmultiplikation der zugehörigen Verteilungsfunktionen. Ich bin nämlich der Meinung, daß die höheren Kerne nicht, wie man sich gewöhnlich vorstellt, mechanische bzw. quantenmechanische Systeme aus Protonen und Elektronen sind, in denen diese Teilchen noch einzeln vorhanden sind (wenigstens in dem

Maße, wie die Elektronen der Atomhülle Individualität besitzen), sondern daß sie einheitliche Gebilde von ähnlicher Art wie Proton und Elektron selbst sind, etwa dargestellt durch Gaußsche Dichtefunktionen mit charakteristischen Radien. Aufbau und Zerfall solcher Gebilde ist auch dann ohne weiteres vorstellbar und durch die Verschmelzung der Gaußfunktionen beschreibbar.

Den Inhalt der voranstehenden Überlegungen möchte ich so zusammenfassen:

Genau so wie ein Oszillator eine Nullpunktsenergie, ein Wasserstoffatom einen strahlungsfreien Grundzustand von bestimmter Energie besitzt, existieren auch im leeren Raume strahlungsfreie Zustände *endlicher* Energie (Nullwellen), die zum Teil die Existenz von Teilchen (Elektronen, Protonen, Kerne) bedeuten, zum Teil die Nullpunktsschwingung des elektromagnetischen Feldes. Jeder solche Zustand hat einen charakteristischen Radius oder eine charakteristische Wellenlänge, definiert als Streuungsparameter in der Gaußschen Verteilungsfunktion des Nullwellenpaketes; im Phasenraum entspricht dem eine ausgezeichnete Zelle mit festen Kantenlängen für jede Teilchenart (einschließlich des Vakuums). Es wird die naheliegende Hypothese gemacht, daß bei der Verschmelzung zweier Teilchen die Quadrate der Streuungsparameter (Radien) sich addieren. Hierdurch läßt sich die Größenordnung des Massenverhältnisses von Proton und Elektron verständlich machen.

Zur Frage der Eindeutigkeit heterochromatischer Photometrie.

Von **Johannes Jaumann** in Breslau.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 13. März 1931.)

Die Ursache für die Möglichkeit einer mehrdeutigen Helligkeitszuordnung zu ungleichen Farben wird in der Beeinflussung des, einer der verglichenen Farben zukommenden Einstellkriteriums durch den gleichzeitigen Farbreiz der anderen erkannt. Das *Stereophotometer* von Pulfrich schließt dieselbe weitgehend, das Flimmerverfahren am wenigsten aus. Die stereophotometrische Durchmessung mehrerer Systeme von Pigmentfarben und hochgesättigten Farbfiltern ergibt die Eindeutigkeit der Zuordnung, jedoch bei allzu großem Farbkontrast zeitliche Veränderlichkeit in der Helligkeitsbewertung, welche eine Entscheidung der Frage verhindern. Die analoge Untersuchung derselben Objekte mit dem Flimmerphotometer und durch „direkten Vergleich" ergibt bei ersterem eine Mehrdeutigkeit bei Konstanz der Bewertung. Die stereophotometrischen Helligkeiten weichen von den anderen im Sinne eines „inversen Purkinjephänomens", jedoch unabhängig von der Feldhelligkeit ab.

§ 1. Problemstellung. 1. Jedes Verfahren zur Photometrie ungleicher Farben liefert als Resultat des Abgleichvorgangs eine Zahl, welche angibt, in welchem Verhältnis die objektive Intensität einer der Lichtquellen geändert werden muß, um das Gleichheitskriterium zu befriedigen. Sie wird definitionsgemäß als das von dem betreffenden Meßverfahren gelieferte Helligkeitsverhältnis betrachtet. Es ist jedoch nicht von vornherein sicher, ob die $n \cdot (n-1)/2$ Verhältniszahlen, welche beim photometrischen Vergleich von n verschiedenfarbigen Lichtquellen in allen möglichen Kombinationen untereinander folgen, sich als Quotienten von nur n Zahlen darstellen lassen, die dann definitionsgemäß die Helligkeiten der Lichtquellen wären. Es muß vielmehr von jedem zur heterochromatischen Photometrie verwendeten Verfahren nachgewiesen werden, ob dies möglich ist. Andernfalls würden nämlich zwei Lichter, die mit einem dritten gleich gefunden werden, unter Umständen untereinander ungleich befunden werden. Dann aber ist eine eindeutige Zuordnung eines Helligkeitsbegriffs zu ungleichfarbigen Lichtern, somit deren Photometrie unmöglich.

2. E. Schrödinger* hat in einer eingehenden theoretischen Untersuchung, auf der Dreidimensionalität des Farbraumes fußend, den Helligkeitsbegriff ungleicher Farben auf den Begriff der *größten Ähnlichkeit* zurückgeführt. Hierbei hat er eine präzise Bedingung für die in Frage stehende Möglichkeit einer eindeutigen Helligkeitszuordnung zu verschie-

* E. Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) **63**, 481, 1920.

denen Farben speziell für die Photometrie durch „direkten Vergleich" formuliert. Zwei Farben werden dann als gleich hell betrachtet, wenn man durch Verändern ihrer objektiven Intensitäten den Eindruck größter Ähnlichkeit der benachbarten Photometerfelder hervorgerufen hat.

Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, daß beim photometrischen Abgleichen *nur* die objektive Intensität geändert werden darf, nicht etwa auch gleichzeitig die Farbe. Geschieht auch dies, so sind die Photometerfelder trotz größter Ähnlichkeit nicht als gleich hell zu betrachten, und dies kommt dadurch zum Ausdruck, daß man nach Durchführung eines derartigen unvorschriftsmäßigen Abgleichs durch nachträgliches reines Abändern der objektiven Intensitäten stets eine neue Einstellung noch größerer Ähnlichkeit finden wird, welche dann das richtige Helligkeitsverhältnis liefert. Der Fall gleichzeitiger objektiver Intensitäts- und Farbänderung liegt nun beim Verändern des Stromes in einer *Glühlampe* vor, wie es bei vielen technischen Photometern benutzt wird, und hat daher nicht nur theoretisches Interesse, zumal die dabei auftretenden Abweichungen von der richtigen Einstellung bedeutend werden können. Dies kann aus älteren Versuchen von Helmholtz* am Farbenkreisel geschlossen werden. In speziellen Fällen hat das einen ganz anschaulichen Grund: Versucht man z. B. gleichfarbige Lichter dadurch abzugleichen, daß man zu dem schwächeren Licht ein veränderbares andersgefärbtes hinzufügt, so erhöht man zwar die Ähnlichkeit der Photometerfelder durch die Angleichung der Helligkeiten, verschlechtert aber auch gleichzeitig die Ähnlichkeit durch den vorher nicht vorhandenen Farbunterschied. Das Maximum der Ähnlichkeit wird daher viel früher erreicht, als es die gleiche Helligkeit der Photometerfelder erfordern würde. Das Feld mit dem Zusatzlicht bleibt dunkler wie das andere.

Schrödinger setzt nun den Unterschied zweier wenig verschiedenen Farblichter als Quadratwurzel aus einer quadratischen Form der Differenzen ihrer je drei Bestimmungsstücke an. Die Koeffizienten werden experimentell so bestimmt, daß alle eben noch in irgendeiner Hinsicht unterscheidbaren Lichter sich als gleich stark verschieden ergeben. Dann erhält man eine möglichst fein abgestufte Reihe gleich heller Farben, indem man durch Ändern ihrer objektiven Intensitäten alle so definierten Unterschiede zweier aufeinanderfolgender Glieder der Reihe zu einem Minimum, also die Ähnlichkeit am größten macht. Führt man diese Reihe gleich heller Lichter so, daß man zur Ausgangsfarbe zurückkehrt, so muß man auch

* H. v. Helmholtz, ZS. f. Psychol. u. Phys. **2**, 1, 1891.

wieder zu dem Ausgangsort ihrer objektiven Intensität gelangen, wenn die Zuordnung eindeutig ist. Mathematisch kommt dies so zum Ausdruck, daß ein gewisser dreidimensionaler Pfaffscher Differentialausdruck mit empirisch bestimmbaren Koeffizienten der Farbkoordinaten ein totales Differential sein muß. Es ist dies aber nichts anderes als die eingangs (S. 153) erwähnte Eindeutigkeitsbedingung in Differentialform und speziell für die Photometrie durch „direkten Vergleich" formuliert.

Direkter Vergleich stark verschiedenfarbiger Photometerfelder soll nach der Theorie zu demselben Wert führen wie jene über eine Reihe zwischengeschalteter Stufen. Hier wird nämlich angenommen, daß die größte Ähnlichkeit durch Änderung der objektiven Intensitäten dann erreicht ist, wenn man durch die *geringste* irgendwie mögliche *Zahl* beliebig wählbarer Zwischenstufen, deren Unterschiede aber, in welcher Hinsicht immer, an der Grenze der Unterscheidbarkeit liegen, von einer zur anderen Farbe gelangen kann. Es läßt sich zeigen, daß diese Zwischenstufen dann immer auch eine Reihe gleicher Helligkeit, wie oben beschrieben, darstellen. Somit fordert die genannte Differentialbedingung auch die eindeutige Zuordnung der Helligkeit bei großen Farbunterschieden.

3. In einer eingehenden Untersuchung hat nun Cl. Schaefer* zwei Verfahren der heterochromatischen Photometrie auf die Erfüllung obiger Schrödingerschen Bedingung geprüft. In Betracht kam der „direkte Vergleich" der Photometerfelder in einem Glanschen Photometer und das Flimmerphotometer von Rood. Ausgehend von dem ersten Verfahren, dessen Sicherheit beim Abgleichen offenbar desto mehr steigt, je geringer der Farbunterschied der verglichenen Lichter ist, schaltet Schaefer zwischen zwei zu vergleichende verschiedene Pigmentfarben eine Reihe von Zwischenstufen ein (Kaskadenmethode), die einen möglichst gleichmäßigen Übergang von einer Farbe zur anderen vermitteln, und gelangt durch Multiplikation aller Helligkeitsverhältnisse je zwei benachbarter Pigmente zu jenem für Anfangs- und Endpigment durch eine Reihe praktisch isochromatischer Abgleiche. Der enge Anschluß an die Schrödingersche Differentialbedingung bleibt so ersichtlich. Sodann wird dieselbe folgendermaßen formuliert: Wenn das auf diese Weise erlangte Helligkeitsverhältnis zwischen Anfangs- und Endpigment einen Sinn haben soll, so muß es unabhängig von der Wahl und Zahl der Zwischenstufen sein, „unabhängig vom Wege" sein. Schaefer prüft dies, indem er auf einem „geschlossenen Wege" über eine Reihe verschiedener Zwischenstufen zum Ausgangspigment zurückkehrt. Die Abweichung des gefundenen Helligkeitsverhält-

* Cl. Schaefer, Phys. ZS. **26**, 58, 908, 1925.

nisses von 1 stellt die Verfehlung des betreffenden Verfahrens gegen die Schrödingersche Bedingung (Sch. Bed.) dar. Als Objekt dienten mehrere Farbkreise des Ostwaldschen Atlas, wobei der Weg bei konstantem Ostwaldschen „Schwarz-" und „Weißgehalt" über sämtliche Farbtöne des Farbdreiecks geführt wurde (Messungen erster Art) sowie Meßreihen bei konstantem Farbton und fallender Sättigung bis Weiß (Messungen zweiter Art). Von jedem Punkt des vorgenannten Kreises ausgehend muß man dann zu demselben Wert für Weiß gelangen.

Für keines der beiden Verfahren konnte irgendeine Abweichung von der Sch. Bed. gefunden werden. Nur eine einzige Meßreihe, bei der mit dem Flimmerphotometer von einem konstanten Ausgangspigment alle anderen des Ostwaldschen Kreises „*ia*" direkt, somit stark heterochromatisch verglichen wurden, zeigt größere Abweichungen von den Werten, die durch fast isochromatischen Vergleich von Pigment zu Pigment in der angegebenen Weise gewonnen wurden. Der Fehler beträgt im Maximum 16% und dürfte somit außerhalb der Fehlergrenze liegen. Zum Schluß wünscht Schaefer die Ausdehnung der Untersuchung auf die Methode des *Stereophotometers* von Pulfrich, und dieser Aufgabe ist folgende Untersuchung auch in der Hauptsache gewidmet. Zunächst soll aber untersucht werden, unter welchen Umständen man bei einem Verfahren zur heterochromatischen Photometrie *Abweichungen* von der *eindeutigen* Helligkeitszuordnung zu erwarten hat.

§ 2. Experimentelle Ursachen für eine Mehrdeutigkeit der Helligkeitszuordnung. 1. Wenn die Abgleichstellung für zwei ungleiche Farben bei proportionaler Änderung beider objektiven Intensitäten sich ändert, müssen Verstöße gegen die Eindeutigkeit der Zuordnung entstehen, sobald man eine Reihe ungleich heller Lichter gegeneinander photometriert. Dieser Fehler fällt aber nicht unter die Aussage der Sch. Bed. Denn diese bezieht sich zunächst auf eine Reihe untereinander gleich hell befundener Farben, und nur unter der Voraussetzung des Fehlens derartiger Abweichungen für die Methode des „direkten Vergleichs" auch für ungleich helle. Solche Abweichungen treten zwar bei den meisten photometrischen Verfahren auf (normales und inverses Purkinjephänomen), jedoch erst bei sehr geringen Helligkeiten und fehlen in einem weiten Helligkeitsbereich des Tagessehens. Außerdem läßt sich der photometrische Vergleich immer so führen, daß bei allen vorkommenden Vergleichen die Photometerfelder gleich hell sind. Hier können wir uns also auf den Vergleich einer Reihe von Photometerfeldern beschränken, von denen jedes mit dem vorhergehenden gleich hell erscheint.

2. Man muß nun getrennt das Verfahren des „direkten Vergleichs" und alle anderen, indirekten Methoden der heterochromatischen Photometrie betrachten. Bei jenem stehen sich *dreidimensionale* Mannigfaltigkeiten einander gegenüber, deren einzelne Bestimmungsstücke *nicht getrennt* empfunden werden, also nicht einzeln abgeglichen werden können. Dies zeigen am besten die auf S. 154 erwähnten Helmholtzschen Versuche. Denn wenn die Photometrie hier auf der Übereinstimmung irgend*einer* Komponente der Empfindung beruhen würde, müßte die Abgleichstellung absolut eindeutig sein.

Bei den indirekten Verfahren wird ausnahmslos die Empfindung des *Farbunterschieds* der zwei Lichter während des Vergleichs *ausgeschaltet*. Die Empfindungen unterscheiden sich dann nur mehr durch *einen* Parameter, und die Erfüllung des gewählten Gleichheitskriteriums beruht auf der Übereinstimmung desselben. Dies sei an einigen Beispielen erläutert: Beim Flimmerverfahren z. B. ist die Empfindung in der Nähe des Abgleichs identisch mit jener von Intensitätsschwankungen eines Lichtes in der Mischfarbe. Sie sind also durch eine Intensitätsänderung unbedingt ganz zu entfernen. Beim Stereophotometer ist der Eindruck der räumlichen Bewegung ganz von den Farbempfindungen abgetrennt, und die räumliche Tiefe derselben ist auch eine einzige, unabhängig beobachtbare Größe, die zum Verschwinden gebracht werden kann. Beim Vergleich im peripheren Sehen verschwindet ebenfalls der Farbeindruck und es bleibt nur die Empfindung zweier ungleich heller weißer Felder, die durch Intensitätsänderung identisch gemacht werden können.

Ist nun dieser *Parameter*, dessen Übereinstimmung bewirkt wird, jedem Farbreiz *eindeutig* zugeordnet, so ist die *Sch. Bed.* von selbst *erfüllt*. Denn dann werden wirklich n Größen verglichen, die jeder der n Farben zugeordnet sind, und obzwar die $n \cdot (n-1)/2$ Quotienten dieser Zahlen das Resultat der Messung sind, so *muß* deren Darstellung als Quotienten von n Zahlen möglich sein.

Abweichungen von der eindeutigen Zuordnung können so zustande kommen, daß die Empfindung des einen Farbreizes durch die gleichzeitige Beobachtung der anderen, mit ihr verglichenen Farbe *beeinflußt* wird, also von *beiden* Farbreizen abhängt. Dann hängt auch der den Abgleich vermittelnde Parameter nicht mehr eindeutig von seinem Farbreiz ab und kann so bei heterochromatischem Abgleich desselben mit verschiedenen anderen jedesmal mit einem anderen Wert in Erscheinung treten. Vergleicht man also n Farben untereinander, so wird dieser Parameter für jede Farbe mit $(n-1)$ verschiedenen Werten vorkommen, so daß die gemessenen

$n \cdot (n-1)/2$ Helligkeitsverhältnisse im allgemeinen voneinander unabhängig sind und sich nicht als die $n \cdot (n-1)/2$ Quotienten von nur n Zahlen darstellen lassen. Hier wäre also die Sch. Bed. nicht erfüllt.

Die Beeinflussung der Empfindung kann physikalisch-photochemischer, physiologischer oder psychologischer (zentraler) Natur sein. Man darf erwarten, daß ein Verfahren die Sch. Bed. desto eher erfüllt, je mehr von den drei Beeinflussungsmöglichkeiten es von *cornherein* ausschließt. Nach diesem Gesichtspunkt sollen nun verschiedene Methoden der heterochromatischen Photometrie betrachtet werden.

a) *Physikalisch-photochemische* Beeinflussung kann nur eintreten, wenn die zwei verglichenen Lichter *gleichzeitig dieselbe Netzhautstelle* treffen oder dies in so raschem Wechsel tun, daß die Nachwirkungen der vorausgehenden Farbe auf derselben noch nicht abgeklungen sind. Dieser Fall liegt nur bei der *Flimmermethode* von Rood vor. Die zwei anderen Beeinflussungsmöglichkeiten sind dann selbstverständlich auch noch vorhanden.

b) Treffen die verglichenen Lichter *verschiedene* Netzhautstellen, so entfällt die erste Art von Beeinflussung. Hierher gehört z. B. der Vergleich im peripheren Sehen. Bis zu einem gewissen Grade aber auch der *direkte Vergleich* im zentralen Sehen, obwohl wir sahen, daß hier nicht die Übereinstimmung eines Parameters genügt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß durch die Reizung einer Netzhautstelle die *ganze* Netzhaut affiziert wird. Dann läge ein Fall von *physiologischer* Beeinflussung vor. Hering nimmt dies z. B. an, um die „bezogenen Farben" zu erklären, und es wäre wohl möglich, daß das Urteil über die „größte Ähnlichkeit" durch die Umstimmung der Auffassung, welche das „Beziehen der Farbe auf ihre Umgebung" bewirkt, oder durch *Simultankontrast* verschoben wird. Diese Vorgänge können natürlich auch noch psychologische Gründe haben.

c) Bei dem Verfahren des *Stereophotometers* von Pulfrich gelangen die verglichenen Lichter in *verschiedene Augen*. Eine gegenseitige Beeinflussung könnte also nur im Gehirn stattfinden. Die Entstehung des räumlichen Eindrucks ist gewiß ein psychologischer Vorgang. Doch können die zu dessen Entstehung notwendigen Parallaxen durch eine Trägheit des photochemischen Vorgangs auf der Netzhaut, aber ebensogut durch die endliche Reaktionsgeschwindigkeit der Sehnerven hervorgerufen sein. Sie können aber auch durch die Verschiedenheit der beidäugigen Nervenreize erst im Gehirn zustande kommen, ohne daß die Nerven bereits ungleich verzögerte Bilder übermitteln würden. Nur in diesem Falle könnte eine Abweichung von der Sch. Bed. entstehen. Dem steht jedoch die Beobachtung entgegen, daß die Bewegung der kreisenden Marke beim Vergleich

eines möglichst kontrastierenden Farbenpaares sich für den Verfasser nicht im geringsten ändert, wenn der zunächst vorhandene Farbenwettstreit im Gesichtsfeld einer binokularen Mischfarbe Platz macht oder umgekehrt. Wenn nun die Parallaxen erst im Gehirn durch Vereinigung verschiedenartiger aber gegeneinander unverzögerter Reize entstünden, wäre es unwahrscheinlich, daß sie von einer so wesentlichen Umstimmung in der Vereinigung der Farbeindrücke zu Mischfarben nicht betroffen würden.

Die Stereomethode *vermeidet* die gegenseitige Beeinflussung der Farbreize *weitgehender* als alle vorgenannten Verfahren, indem sie dieselben auf ihrem Wege zum Gehirn am *längsten getrennt* hält. Gerade dies bedingt aber auch die Gefahr *ungleicher Empfindlichkeit* der zwei Wege, die nur durch häufiges und schnelles *Vertauschen* „der Augen" bzw. Farben vermieden werden kann, ein Umstand, dem bei den bisherigen Messungen mit dem Stereoinstrument nicht Rechnung getragen worden war. Gerade diese Methode auf die Erfüllung der Sch. Bed. zu untersuchen, hat daher prinzipielles Interesse, da sie in der Beziehung einwandfreier als die vorgenannten Verfahren zu sein verspricht.

3. Es wären nun noch einige Verfahren zum Helligkeitsvergleich verschiedener Farben zu erwähnen, die nicht im strengen Sinne des Wortes heterochromatisch sind, da sie nicht den Vergleich zweier *beliebiger* Farben erlauben. Hierher gehören alle Methoden, bei denen das untersuchte Licht nur mit *einem* absolut schwarzen oder „weißen" Vergleichsfelde in Beziehung tritt. Durch sie wird jeder Farbe *eine* bestimmte Zahl als Helligkeit direkt zugeordnet, so daß die Sch. Bed. von vornherein erfüllt ist. Dies leisten natürlich auch alle vorgenannten Verfahren, wenn man auf *ein* bestimmtes normiertes Vergleichslicht bezieht. Die Mehrdeutigkeit konnte ja nur durch das Zusammentreten der Farbe mit *verschiedenen* anderen entstehen. Der Vergleich mit „Schwarz" erfolgt bei der *Sehschärfenmethode* von A. König sowie bei der sogenannten *Intermittenzmethode**, bei der die Verschmelzungs*frequenz* für den flimmerphotometrischen Vergleich des Prüflichtes mit absolutem Schwarz als Maß für die Helligkeit dient.

Einen Vergleich mit Weiß bewirkt die Ausführung des Spektralflimmerphotometers von Ives und Brady, ferner die Methode der Minimalfeldhelligkeit von Siebeck u. a. Hier muß jedoch das „Weiß" ein für allemal normiert sein, wenn nicht im ersten Falle die Sch. Bed. für das allgemeine Flimmerverfahren, im zweiten Falle für den „direkten Vergleich" schon vorher sichergestellt wurde.

* J. B. Haycraft, Journ. of Physiol. **21**, 126, 1897.

4. Es ist wahrscheinlich, daß die Störung durch gegenseitige Beeinflussung mit wachsender Annäherung der zwei Farbreize sehr stark abnimmt. Ein analoges Verhalten zeigt nämlich auch die Unsicherheit bei der Einstellung auf „größte Ähnlichkeit", ja selbst die Fehlergrenze beim Flimmerphotometer, denn durch Vermehrung der Zwischenstufen (Kaskadenmethode) kann erfahrungsgemäß trotz der Fehlersummierung die Genauigkeit gesteigert werden*. Der Vergleich der erwähnten Meßreihe** bei Schaefer in großen und kleinen Stufen legt nahe, daß dies beim Flimmerphotometer *auch* für die Sch. Bed. zutrifft. Ähnliche Verhältnisse liegen bei dem „direkten Vergleich" von verschiedenen Farben vor. Die in feinen Stufen gemessene Helligkeitsverteilung im Spektrum weicht systematisch von jener ab, die durch stark heterochromatischen Vergleich aller Farben mit spektralem Gelb erhalten wird***. Dies wird auf die Wirkung der Helmholtzschen „Farbenglut" zurückgeführt.

Für die endgültigen Messungen der vorliegenden Untersuchung wurden daher möglichst *große Farbstufen*, d. h. *hochgesättigte*, im Farbraum möglichst voneinander entfernte, also kontrastierende Farben gewählt, da für feine Stufen und die verhältnismäßig wenig gesättigten Ostwaldschen Pigmente, die Erfüllung der Sch. Bed. von Schaefer schon für zwei Verfahren festgestellt war und weil gerade beim Stereophotometer die Meßgenauigkeit von der Stufenhöhe für den Verfasser ziemlich unabhängig ist, so daß man, wenn überhaupt, nur für große Farbkontraste Abweichungen von der Sch. Bed. erwarten konnte.

5. Die Erfüllung der Sch. Bed. ist eine notwendige, aber *nicht hinreichende* Bedingung für die Brauchbarkeit eines Verfahrens zur Photometrie ungleicher Farben. Von vornherein kann die Helligkeitsempfindung, die einem Licht entspricht, nur durch „direkten Vergleich" mit dem Normallicht gemessen werden. Alle anderen Verfahren haben nachzuweisen, daß sie nahezu dieselben Werte liefern, was ja weitgehend der Fall ist****. Höchstens die Werte der umständlichen Sehschärfenmethode von A. König haben vom Standpunkt der *Lichttechnik* auch eine selbständige Berechtigung.

Für alle Zwecke der *Physik* — es wird sich dabei meist um relative Energiemessungen im Spektrum handeln — ist jedoch *nur* die Sch. Bed. und die Meßgenauigkeit maßgebend.

---

* Cl. Schaefer, l. c. S. 60, Tabelle 2.
** Cl. Schaefer, l. c. S. 912, Tabelle 6.
*** Arnt Kohlrausch, Pflügers Arch. f. Physiol. **200**, 210, 216, 1923.
**** A. Kohlrausch, l. c.

§ 3. Stereophotometrische Messungen an einem Ostwaldschen Farbkreis. 1. Um Anschluß an die Messungen von Schaefer zu gewinnen, sollte zunächst in genau derselben Weise ein Ostwaldscher Farbkreis „*ne*" mit dem Stereophotometer von Pulfrich durchgemessen werden. Als Instrument wurde ein *Spektralstereophotometer* nach Pulfrich verwendet, das von der Firma Zeiss dem Institut für diese Untersuchung in freundlicher Weise überlassen worden war. Es ist dasselbe Exemplar, das Pulfrich benutzt und in den „Naturwissenschaften"* genau beschrieben hat. Es besteht im wesentlichen aus zwei Monochromatoren mit parallelen Ein- und Austrittsspaltröhren (siehe auch Fig. 2). Vor der Objektivmitte der Austrittsspaltrohre befinden sich die schwingenden und festen Marken *NN*, Nadeln mit einem etwa $^3/_4$ mm großen kugeligen Köpfchen aus einem Stück gedreht, in vertikaler Lage übereinander, die Köpfchen gegeneinander. Die oberen Marken werden durch einen Kurbelantrieb in langsam schwingender Bewegung gehalten. Außerdem befinden sich vor den Objektiven runde Stufenblenden *D*, die den Öffnungswinkel des Gesichtsfeldes bestimmen. Durch mikrometrische Verstellung einer der Nadeln werden deren binokularen Raumbilder genau übereinander gebracht und durch Verschieben der Blenden entweder in das Raumbild der Blendenebene oder dahinter gestellt. Vor den Austrittsspalten, deren Distanz jene der Augen bei weitem übersteigt, befinden sich die Objektive eines binokularen Prismenfernrohres, dessen akkomodierbare Okulare genau an die Augendistanz des Beobachters angepaßt werden. Die Fernrohre sind auf unendlich eingestellt; nahe der Austrittsspaltebene befinden sich noch achromatische Linsen, welche das Bild der Marken ins Unendliche verlegen. Vor dem rechten Austrittsspalt befand sich ein *Graukeil* mit Noniusablesung, der durch Zahntrieb mit einem Schnurlauf von einem bequem erreichbaren Griff bedient werden konnte. Der linke Spalt war mit einem sechsfach abschwächenden Rauchglas bedeckt. Der Keil soll von einem möglichst schmalen Lichtbündel durchsetzt werden, doch müssen die Austrittsspalte ganz offen stehen (2 mm), damit sie nicht die Bilder der Marken durch Beugung verderben. Die Bilder dieser Spalte vor den Okularen stellen die Austrittspupillen dar; sie sind äußerst klein, so daß teilweise Abblendung durch den Pupillenrand sofort gemerkt wird.

Die Wahl des Keiles bereitete einige Schwierigkeiten, da man für die Farbmessungen auf *spektrale Konstanz* der Transparenz besonderen Wert

* C. Pulfrich, Die Stereoskopie im Dienste der isochromen und heterochromen Photometrie. Die Naturwissensch. **10**, 553–751, 1922. Derselbe, Die Stereoskopie im Dienste der Photometrie und Pyrometrie. Berlin, Julius Springer, 1923.

legen mußte. Es kam schließlich ein Goldberg-Keil zur Anwendung, der nur im photometrisch unwirksamen Dunkelrot einen starken Anstieg der Transparenz zeigte, im übrigen aber befriedigend konstant war. Er wurde an vier Stellen mit dem Glanschen Spektralphotometer mit einem rotierenden Sektor jeweils nahezu gleicher Transparenz verglichen*. Die Linearität des Anstiegs in feineren Intervallen wurde mit einem *Registrierphotometer* nach Koch-Goos durch Vergleich mit einem geeichten photographischen Graukeil geprüft und sehr gut befunden**. Dieses Ergebnis stimmte gut mit dem spektralphotometrischen Befund im Blau überein. Für die langwelligeren Teile war jedoch die Linearität nicht so gut. Auch das Rauchglas zeigte eine genügend kleine Selektivität. Durch Vertauschen der Farben je eines untersuchten Paares werden nämlich restliche Fehler in spektraler Verteilung und Anstieg, in ihrer Rückwirkung auf das Endergebnis, der Eindeutigkeit der Helligkeitszuordnung, völlig eliminiert. Hierüber weiter unten, S. 178. Pulfrich selbst photometrierte nur durch Verstellen der Spalte. Dadurch ist das Intensitätsintervall sehr beschränkt, außerdem können durch toten Gang gerade hier Verstöße gegen die Sch. Bed. vorgetäuscht werden.

Es wurden nun Prismen und Eintrittsspaltrohre entfernt und etwa 30 cm vor den Objektiven der Austrittsspaltrohre zwei *Farbtäfelchen* des Ostwaldschen Atlas an einem um die Symmetrieachse des Apparats *drehbaren* Halter befestigt. Durch Drehung des Halters konnten sie rasch vertauscht werden, wobei zwei Anschläge für die Konstanz der Lage sorgten.

2. Um sicheres Tagessehen und bequemes Beobachten zu ermöglichen, war wegen der Lichtverluste durch Austrittsspalte und Keil eine sehr starke Beleuchtung, etwa 55000 Lux, erforderlich. Sie erfolgte durch eine mattierte 1500 Watt-Gasfüllungslampe, die in der Symmetrieebene knapp oberhalb der Drehachse angebracht war. Die Spannung an der Lampe (110 Volt) wurde mit Rücksicht auf die Energieverteilung im Spektrum konstant gehalten. Wechselstrom sollte bei der Stereomethode vermieden werden. Die Entfernung vom Leuchtdraht zum Blättchen war 19 cm, die Beleuchtungsrichtung so weit schräg (Einfallswinkel 38°), als es die Freihaltung des Beobachtungsstrahlengangs erforderte. Dieser war sorgfältig gegen die Lampe abgeblendet und auch der Beobachter geschützt.

---

* Der dekad. Logarithmus des Transparenzverhältnisses für 1 mm Keilverschiebung beträgt 0,0306.

** Frl. Dr. H. Kohn danke ich für die Prüfung des Keiles mit dem Registrierphotometer.

Aus den Abmessungen des Strahlengangs folgt die *Lichtstärke* der *Austrittspupillen* für ein absolut weißes Täfelchen bei 55000 Lux zu 0,0020 HK. Das bedingt eine Netzhautbeleuchtung, wie sie bei 5 mm Pupillendurchmesser einer Gesichtsfeldflächenhelle von 0,010 HK/cm² oder der Betrachtung einer mit 314 Lux beleuchteten weißen Fläche entspricht. Die relative Helligkeit der Pigmente des Farbkreises „*nc*" gegen reines Weiß schwankt zwischen 40 und 8,8%. Dementsprechend liegen die vorkommenden Feldhelligkeiten zwischen 0,004 und 0,0009 HK/cm² (bzw. 125 und 28 Lux).

3. Die Beobachtung mit dem Stereophotometer gestaltete sich, wenigstens für den Verfasser, *schwieriger* als etwa an einem Flimmerphotometer und erreicht auch lange nicht deren Genauigkeit. Eine Abweichung von 20% gegenüber völliger Intensitätsgleichheit ist die Grenze, von der ab der Stereoeffekt bei bester Disposition mit Sicherheit erkannt werden konnte. Innerhalb dieser Grenzen hat die Einbildungskraft entscheidenden Einfluß auf den räumlichen Eindruck. Tritt man jedoch merklich über die angegebenen Grenzen, mit einem Vorurteil über den Umlaufsinn, das nicht dem Helligkeitsverhältnis entspricht, hinaus, so bricht der räumliche Eindruck völlig zusammen. Das gleiche geschieht, wenn man sich außerhalb dieser Grenzen zwingt, den Anblick mit einem verkehrten Umlaufssinn zu interpretieren. Hier hat also die Einbildungskraft keinen Einfluß auf das Urteil mehr. Es ist daher nicht zweckmäßig, lange nach beiden Richtungen in der Nähe der Abgleichsstellung nach deren richtigster Lage zu suchen, weil durch die zunehmende Ermüdung und gleichzeitige Wirkung der Einbildung derartige Werte meist ungenauer sind, als wenn man von einer stark kreisenden Bewegung der Marke ziemlich schnell zum Verschwinden der räumlichen Bewegung übergeht. Um die so gefundene Einstellung des Keiles aber trotzdem auf ihre *symmetrische* Lage zwischen den Erkennbarkeits*grenzen* zu prüfen, wurden zwei dünne Glasplatten *G* (bei späteren Versuchen drei), welche eine Abschwächung von 15 bzw. 20% (gemessen 1 : 0,85 bzw. 1 : 0,80) verursachen, abwechselnd, durch einen bequemen Griff, rasch vor die rechten oder linken Marken geschoben. Dann wurde eine nur wenig unsymmetrische Lage leicht erkannt, indem in einem Falle dann das Kreisen der Marke deutlich war. Daraufhin konnte noch eine kleine Korrektur der Keilstellung stattfinden. Als günstigster Meßvorgang ergab sich folgender: Die Glasplatten wurden auf eine Seite gebracht und der Keil stark in dem Sinne verschoben, welcher die entgegengesetzte Kreisung hervorruft. Dann wurde der Keil ziemlich schnell zurückgezogen, bis der Umlaufssinn eben umschlug. Ein Verschieben der Glasplatten nach der anderen Seite zeigte dann in der Regel wieder eine eben merkliche

Umkehr des Umlaufssinnes, wodurch die Richtigkeit der Keilstellung sichergestellt war.

Die Öffnung des runden Gesichtsfeldes betrug 7° 30′. Die schwingende Marke bestreicht die untere Hälfte in einem Bereich von 5° 30′. Hierbei war die *günstigste* Schwingungszahl ziemlich ausgeprägt bei 20 Schw./Min., das entspricht einer angularen Geschwindigkeit der Marke von 5,3°/sec in der Mitte des Gesichtsfeldes.

Fixiert muß die ruhende Marke werden, doch bietet der Rand des Gesichtsfeldes, an den die Marke nahe herantritt, ebenso gute Fixationspunkte. Ihr Vor- bzw. Rückwärtstreten ist dann sehr deutlich, viel unabhängiger von der Schwingungszahl, weil sich dort immer ein Bereich günstigster Geschwindigkeit findet.

4. Von jedem untersuchten Farbenpaar wurde eine Meßreihe von 10 bis 14 Abgleichungen mit jedesmal vertauschter Lage unmittelbar hintereinander ausgeführt. Hierdurch entfällt eine getrennte Bestimmung des Nullpunktes, dessen Lage durch einen *veränderlichen* Unterschied der Empfindlichkeit beider Augen unsicher sein kann. Der Nullpunkt ist direkt der Mittelwert zweier aufeinanderfolgender Keilablesungen, während das gesuchte Helligkeitsverhältnis durch deren halbe Differenz bestimmt wird. Aus den Abweichungen der Einzelablesungen von dem Mittel folgt der wahrscheinliche Fehler der Einzelmessung (an sechs Farbenpaaren des vierten Meßzyklus) zu 6,3% und jener des Resultats mit 1,9%. Der wahrscheinliche Fehler der Nullpunktsbestimmungen ist dann ebenso groß, wenn nicht systematische Veränderungen vorkommen, die bei dieser Mittelbildung unwirksam bleiben. Tatsächlich zeigen die mittleren Nullpunkte aufeinanderfolgender Meßreihen erhebliche Schwankungen von max. $\pm$ 17%, die außerhalb der Zufallsfehler liegen. Der erste Farbzyklus wurde ohne Unterbrechung durchgemessen. Hierbei hatte der Nullpunkt einen systematischen Gang in dem Sinne, als ob das rechte Auge stärker ermüdete und zum Schluß nur noch $^2/_3$ von der Empfindlichkeit des linken besäße. Später wurde Ermüdung vermieden.

Eine Fehlerquelle bestand in der *mangelhaften* Lichtbeständigkeit der Ostwaldschen Pigmente, namentlich der Purpurtöne. Sie mußte zur Folge haben, daß ein und *dasselbe* Pigment beim Vergleich mit dem folgenden im Mittel heller war als beim Vergleich mit dem vorhergehenden, jenes also scheinbar zu dunkel folgt, und nach Schließung des Zyklus das Ausgangspigment zu dunkel erscheinen mußte, so als ob die Sch. Bed. nicht erfüllt wäre. Um dies zu erkennen, wurde bei jedesmaliger Durchmessung des Zyklus der Umlaufssinn gewechselt. Fügt man nun die Meßwerte von

rückwärts beginnend, also in derselben Reihenfolge wie anfangs, zusammen, so muß das Endpigment nun zu hell erscheinen, während auf die Erfüllung der Sch. Bed. die Reihenfolge der Messungen der einzelnen Farbenpaare ohne Einfluß bleiben muß, da diese ja ganz unabhängig voneinander sind.

5. Es folgen nun fünf geschlossene Meßzyklen an zwei verschiedenen Exemplaren des Ostwaldschen Farbkreises „*nc*" in zehn „gleichmäßigen" Stufen. Da es nur auf den Unterschied zwischen Anfangswert und Endwert für ein Pigment des Kreises ankommt, erfolgt die Angabe der *relativen* Helligkeit gegenüber dem Pigment „*nc* 01" in Prozenten.

1. Exemplar *nc*	I	II	III	2. Exemplar *nc*	IV	V
01	100	100	100	01	100	100
11	77,5	83,0	93,1	11	89,0	91,4
21	52,3	59,1	68,3	22	68,8	75,5
31	46,7	56,9	63,3	31	62,8	67,4
41	27,6	32,2	42,7	41	36,2	37,4
51	16,5	17,0	23,8	51	21,0	21,1
61	27,3	24,8	33,6	61	33,2	31,7
71	31,1	29,8	36,9	70	31,5	33,0
81	27,8	27,0	36,6	81	29,1	35,0
91	40,9	42,5	59,8	91	43,8	55,2
01	66,4	79,8	103,5	01	75,0	98,9
Mehrdeutigkeit:	− 33,6 %	− 20,2 %	+ 3,5 %		− 25,0 %	− 1,1 %

Die Pfeile neben den Meßzyklen geben die Reihenfolge der Messungen an. Bei Spalte III tritt die mit Rücksicht auf das Ausbleichen der Pigmente erwartete *Vorzeichenumkehr* tatsächlich auf, nicht aber bei Spalte IV. Der wahrscheinliche Fehler für das Endresultat eines ganzen Zyklus folgt aus der Genauigkeit der einzelnen Helligkeitsverhältnisse mit 6%. Es liegen nun etwa gleich viele Werte innerhalb wie außerhalb dieser Grenzen, so daß die Annahme zulässig ist, daß die Abweichungen bzw. die Mehrdeutigkeit *nur* durch *Häufung der Fehler* der Einzelmessungen und durch *Ausbleichen* entstehen, wenn man nicht das Vorherrschen des negativen Vorzeichens als systematisch betrachten soll. Doch ist der ersten Spalte geringeres Gewicht beizulegen.

Um die Fehlersummierung einzuschränken, wurde die Stufenzahl im Farbkreis auf vier herabgesetzt. Eine bessere Erfüllung der Sch. Bed. an sich war nach dem eingangs (S. 160) Gesagten hierbei nicht zu erwarten.

Hier ist der Einfluß des *Ausbleichens deutlich* geworden. Man darf annehmen, daß hierdurch ein *systematischer* Fehler von $\mp (6{,}4 + 15{,}2)/2 = \mp 10{,}8\%$ entsteht. Dann bleibt ein Messungsfehler von $\pm 4{,}4\%$, während aus der Genauigkeit der Einzelmessungen für den ganzen Zyklus 3,8% als wahrscheinlicher Fehler folgen.

2. Exemplar n c	VI	VII
01	100	100
31	65,9	61,6
51	22,6	22,1
81	31,4	30,8
01	93,6	115,2
Mehrdeutigkeit:	**− 6,4 %**	**+ 15,2 %**

Man kann also auch hier schließen, daß eventuelle Abweichungen von der Schrödingerschen Bedingung beträchtlich *unterhalb* der *Messungsfehler* bleiben.

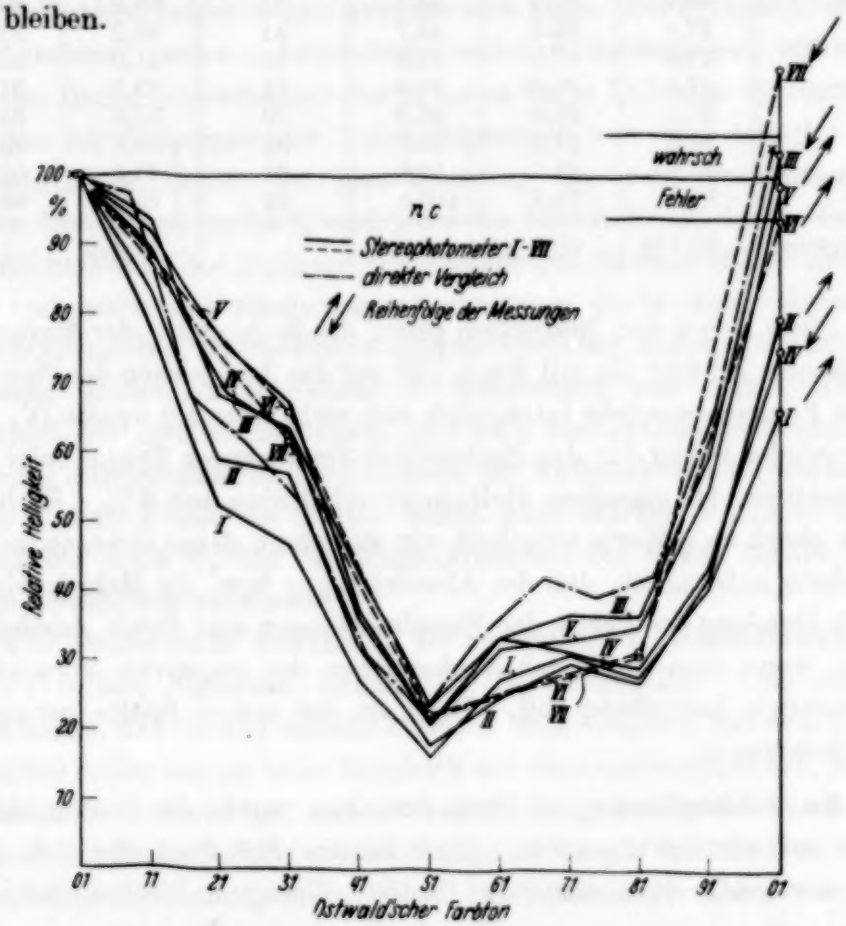


Fig. 1. Relative Helligkeiten im Ostwaldschen Farbkreis „n c".

Die relative Helligkeit im Farbkreis „*nc*" ist in Fig. 1 graphisch dargestellt. Zum Vergleich ist dort auch die analoge Kurve aus der Schaeferschen Arbeit („Gibsone, Messung 3") eingetragen, die durch Einstellung auf größte Ähnlichkeit gewonnen ist, aber auch mit den Flimmerwerten und mit Messungen von K. W. F. Kohlrausch gut übereinstimmt. Es scheinen danach die stereophotometrischen Helligkeiten, verglichen mit jenen nach anderen Verfahren, im Rot höher, im Blaugrün tiefer zu liegen. Denn eine noch weißere Lichtquelle als eine 1500 Watt-Lampe dürften weder Schaefer noch Kohlrausch benutzt haben; bei Verwendung von Tageslicht müßten die Abweichungen größer sein. Schließlich können sie auch durch eine von der Norm abweichende Helligkeitsempfindlichkeit des Verfassers gedeutet werden.

§ 4. Stereophotometrische Messungen an Farbfiltern. 1. Mit Rücksicht auf die mangelhafte Lichtbeständigkeit des Ostwaldschen Atlas wurde von seiner weiteren Verwendung abgesehen. Außerdem ermöglichen *Filter* die Anwendung höher *gesättigter* Farben, die eher ein Hervortreten von Verstößen gegen die Sch. Bed. erwarten lassen. Es umfaßt nämlich der gesättigteste vollständige Ostwaldsche Farbkreis *nc* nur ein verhältnismäßig kleines Gebiet des Farbdreiecks, und je weniger die untersuchten Farben sich unterscheiden, desto unwahrscheinlicher sind Abweichungen von der Sch. Bed. Endlich konnte man durch die Anwendung transparenter Filter deren *Beleuchtung* sehr wesentlich *herabsetzen*, so daß auch die Verwendung von Gelatinefiltern kein Bedenken hatte. Gegenüber Spektralfarben bieten Filter die bequeme Möglichkeit, Purpurtöne und ungesättigte Farben gut reproduzierbar mit in die Messungszyklen einzuschließen und dieselben Farben auch mit anderen Photometern zu untersuchen.

Die vorhergehenden Messungen hatten gezeigt, daß systematische Veränderungen der Augenempfindlichkeit und damit der Nullstellung vorkommen. Um nun jede *einzelne* Messung von diesem Einfluß zu befreien, war es notwendig, daß jeder Abgleich auch bei vertauschter Rolle beider Augen unmittelbar darauf anerkannt wird. Das wäre im Prinzip durch Umschwenken des ganzen Apparats um seine horizontale Symmetrieachse zu bewirken, doch erlaubte sein Gewicht dies nicht. Ein einfacher Tausch der Filter wie in der vorhergehenden Messung würde eine neue Keileinstellung, also erhebliche Zeit erfordern, da ein gleichzeitiges Umtauschen des eingestellten Keiles kaum in Frage kommt. Die *Vertauschung* bzw. Überkreuzung der zwei Strahlengänge wurde daher durch eine *Spiegelungsvorrichtung* bewirkt, welche sich auf den Prismentischen der Monochromatoren befand, wo sie die Abbildung der Marken nicht stören konnte.

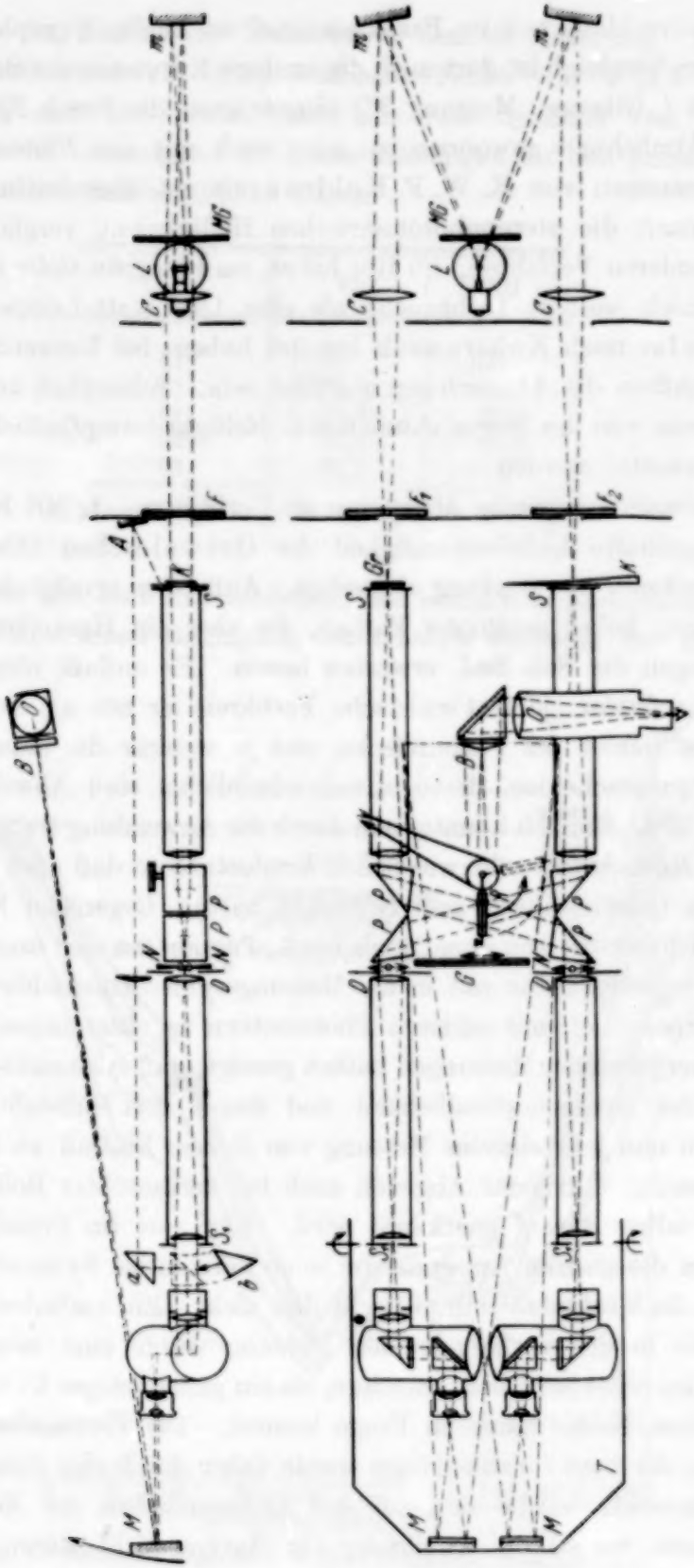


Fig. 2. Stereophotometer mit vertauschbaren Strahlengängen.

Endlich sollte eine ständige Kontrolle der Nullstellung durch eine direkte *monokulare* Photometrie der Gesichtsfelder eingeführt werden. Da bei gesättigten Filtern leicht größere Helligkeitsunterschiede auftreten, wäre es oft nicht möglich, sie, wie oben, in vertauschter Lage zu untersuchen, wenn man nicht die Nullstelle an eine sehr dunkle Stelle des Keiles verlegen will. Daher ist eine *getrennte* Nullpunktsbestimmung erforderlich, die, da es sich um den Vergleich weiß—weiß handelt, durchaus nicht stereophotometrisch ausgeführt werden muß, weil die Ungleichheiten der Augen ja schon anderweitig eliminiert werden.

2. Die Anordnung ist in Fig. 2 dargestellt. Die Eintrittsspaltrohre wurden in die Achsen der Austrittsspaltrohre gelegt. Zwischen beiden liegt die *Austausch*vorrichtung für den Strahlengang: Die vier total reflektierenden Prismen P . . . kreuzen die zwei Strahlengänge, wenn der *drehbare* Spiegel R zurückgeschlagen ist. Die Eintrittsspalte S werden genau auf die Austrittsspalte S_1 abgebildet. Letztere wurden aber mit Rücksicht auf eintretende kleine Justierungsfehler senkrecht zu diesen Bildern, also horizontal gestellt. Dann bleibt auch bei kleinen Verlagerungen der Prismen die Größe der Austrittspupille erhalten. Wenn der beiderseitig reflektierende Spiegel R in den Strahlengang eingeschaltet ist, kehren die Strahlen wieder nach ihrer Ausgangsseite zurück, und zwar genau auf den Bahnen der vorher überkreuzten Strahlengänge. Die Spiegel R sind aus einem Stück geschnitten, ihr Antrieb erfolgt durch einen Schnurlauf und die Endlage ist durch einen justierbaren Anschlag festgelegt. Der weitere Strahlengang ist unverändert geblieben. Der Meßkeil K und das Rauchglas Gr müssen mit den Farbfiltern *vor* der Tauschvorrichtung sein. Da dieser nur an einem kleinen Querschnitt durchstrahlt sein soll, liegt die Anwendung der Eintrittsspaltrohre nahe. Sie beschränkt die Lichtströme von vornherein soweit als möglich, in der Tauschvorrichtung haben die Strahlengänge die geringste mögliche Beleuchtungsstärke. Hier ist der Ort für die Anbringung lichtempfindlicher Filter, gleichzeitig wird das Streulicht in der Tauschvorrichtung auf ein Minimum beschränkt. Da der Keil vor dem Eintrittsspalt nun vom Beobachter entfernt und abgewandt ist, wird die Ablesung mit einem der Prismenfernrohre durch ein vorgeschlagenes Prisma b über Spiegel A, a vorgenommen, wobei gleichzeitig die Beleuchtung des Nonius eingeschaltet wird.

Die Beleuchtung der Eintrittsspalte erfolgte möglichst symmetrisch durch zwei Kondensorlinsen, C, und Spiegel m m von einer hochbelasteten Niederspannungsglühlampe L (Osram Heimkinol. 6 V 25 W) mit konstanter

Spannung (Farbtemperatur 2960° abs.). Die Bilder der kurzen, geraden Leuchtspirale fielen auf die Spalte. Knapp an der Lampe befand sich noch ein Mattglas *MG*, das eine gleichmäßige Ausleuchtung der Spalte gewährleistete. Trotzdem waren die Öffnungswinkel und somit Beleuchtungsstärken der Strahlengänge auch vor dem Spalt sehr viel kleiner wie bei diffusem Licht. Die Farbfilter *F* konnten daher unbedenklich an einem Blendenschirm in einiger Entfernung vor den Spalten befestigt werden.

Die monokulare Photometrierung der Gesichtsfelder erfolgte mit einem Biprisma *B*, welches mit dem Fernrohrobjektiv *O* die Bilder der zwei Austrittspupillen in der Augenpupille vereinigte. Dazu werden mit den Spiegeln *M M* die Bilder der Gesichtsfelder auf dem Biprisma zur Deckung gebracht. Diese Spiegel können mit dem Bügel *T* abgeschwenkt werden. Eventuelle kleine Unterschiede zwischen direktem und gekreuztem Strahlengang lassen sich dann mit den Austrittsspalten völlig abgleichen.

Die absolute Gesichtsfeldhelligkeit, d. h. die Lichtstärke der sehr kleinen Austrittspupillen wurde ebenso gemessen, indem statt des Spiegelbildes einer derselben an *M* ein stark verkleinertes Bild einer Hefnerlampe trat. Es ergab sich 0,00081 HK für die Nullstellung ohne die Filter; dem entspricht bei 5 mm Pupillendurchmesser eine $1/0{,}5^2 \frac{\pi}{4}$ fache Flächenhelle des Gesichtsfeldes, d. i. 0,0041 HK/cm² oder die Betrachtung einer mit 130 Lux beleuchteten weißen Fläche.

Der stereophotometrische Abgleich erfolgte möglichst rasch aus einer stark abweichenden Keilstellung, bis die Umkehr der Bewegung entsprechend der einseitig vorgenommenen Abschwächung mit zwei Glasplatten eben merklich wurde. Dann aber wird die Symmetrie der Einstellung zwischen den Erkennbarkeitsgrenzen zunächst durch Vertauschen der Strahlengänge (also durch „Vertauschung der Augen") geprüft, was mit einer Umkehr des Drehsinnes verbunden sein soll, danach auch durch Verschieben der Glasplatten und dann nochmaligen „Wechsel der Augen", jedesmal mit eben merklichem Wechsel des Drehsinnes.

3. Zunächst wurde ein fünfstufiger Farbzyklus (I) untersucht, dessen Farbtöne, auf dem Ostwaldschen Farbkreis möglichst gleichmäßig verteilt (gelb „00", rot „21", violett „42", blau „62", grün „85"), möglichst gesättigt, doch nicht zu dunkel waren. Sie wurden untereinander und mit „Weiß", d. h. ungefiltertem Lampenlicht verglichen. Die Helligkeit der einzelnen Filter war sehr verschieden, die Flächenhelle der Gesichtsfelder

schwankte dementsprechend zwischen 0,000033 und 0,004 HK/cm² (1,1 und 130 Lux). Die spektralen Transparenzkurven der Filter sind logarithmisch in Fig. 3 aufgetragen, daselbst auch die reziproke Helligkeit der Spektralfarben im Spektrum der benutzten Lampe. Man erkennt dann leicht die Spektralgebiete der Filterfarbe, welche deren Helligkeit hauptsächlich bestimmen, als Orte größter Ordinatendifferenz beider Kurven, und sieht so, daß es meist schmale Gebiete sind.

Jeder Abgleich wurde etwa siebenmal durchgeführt und dann gemittelt. Nach jeder Meßreihe wurde der Nullpunkt bestimmt, der im übrigen innerhalb der Fehlergrenzen mit der Keilstellung für den stereophotometrischen

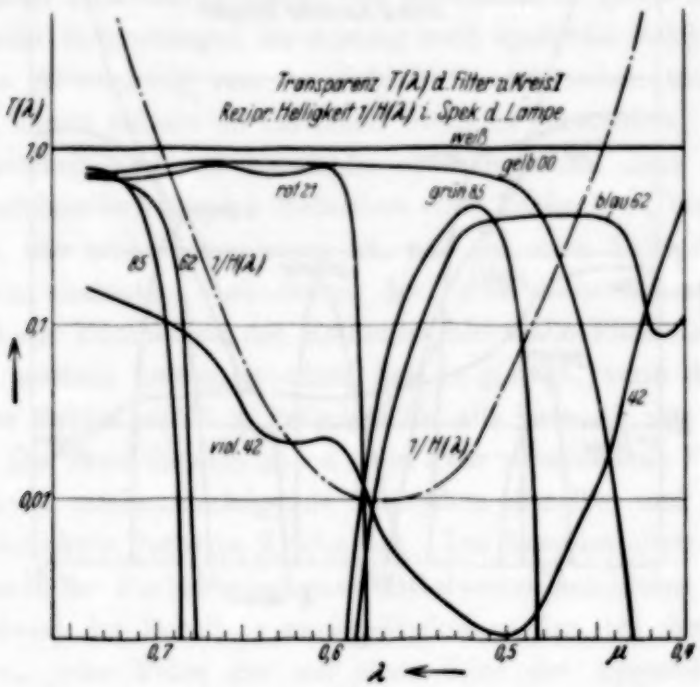


Fig. 3.

Vergleich „Weiß" gegen „Weiß" übereinstimmte. Aus den Abweichungen der Einzelmessungen vom Mittel folgt der wahrscheinliche Fehler derselben zu 8,5% und für den Mittelwert der Meßreihe 2,98%, also doch etwas größer als bei den ungesättigten Ostwaldschen Farben, obwohl der Abgleichvorgang durch den erhöhten Kontrast nicht erschwert wird.

Da den einzelnen Farben recht verschiedene Keilstellungen entsprachen, erschien es tunlich, die kleine spektrale Selektivität des Keiles zu berücksichtigen. Aus der spektralen Transparenzkurve von Keil $K(\lambda)$ und Farbfiltern $F(\lambda)$ sowie der bekannten Helligkeitsverteilung $H(\lambda)$ im Spektrum

der Lampe wurde die „wirksame Transparenz" des Keiles für jede der Farben:

$$K_F = \frac{\int_0^\infty K(\lambda) F(\lambda) H(\lambda) \, d\lambda}{\int_0^\infty F(\lambda) H(\lambda) \, d\lambda}$$

an vier Keilstellen approximativ bestimmt; ebenso für das Rauchglas.

Um diese Rechnung entbehrlich zu machen, wurde zum Schluß ein vierstufiger Farbkreis (II) gewählt, dessen Filter alle nahezu die *gleiche*

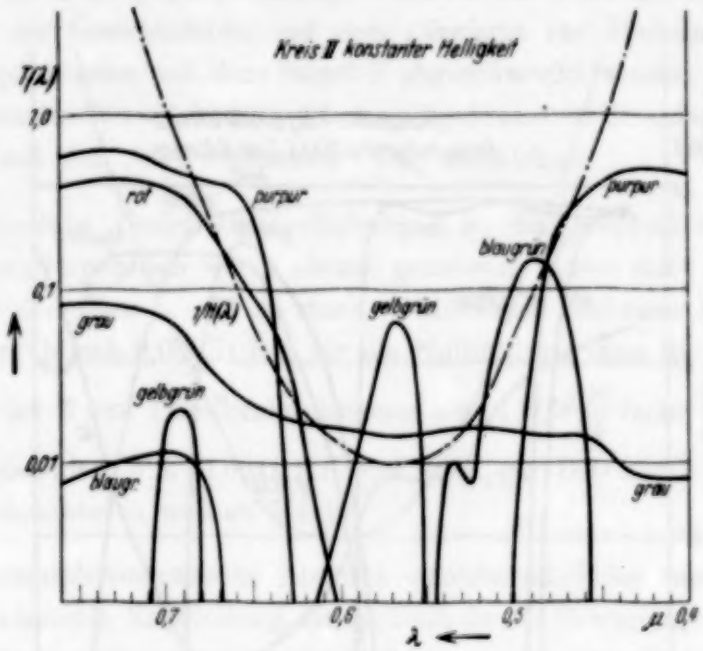


Fig. 4.

Helligkeit besaßen. Dies konnte durch Auflegen von Rauchgläsern bewirkt werden. Entsprechend trat auch für Weiß ein neutrales Grau. Die Filter sollten noch schmalere Spektralgebiete umfassen. Es kamen „monochromatische" Filter von Wratten in Anwendung (Rot, Gelbgrün, Blaugrün, Purpur und Grau). Alle zehn Kombinationen dieser fünf Farben wurden untersucht. Die Transparenzkurven sind wie für Kreis I in Fig. 4 angegeben. Die Durchlässigkeit dieser Filter ist sehr gering, etwa $^1/_{64}$, die Gesichtsfeldhelligkeit dementsprechend nur 0,000065 HK/cm² (2,0 Lux).

Dieser Farbkreis sollte daher auch noch bei wesentlich *erhöhter Feldhelligkeit* gemessen werden. Sie wurde durch Entfernen der Spalte und deren Ersatz durch runde Blenden (1 cm Durchmesser) erreicht. Die immer

noch sehr kleine Austrittspupille hatte nun ohne Filter in der Nullstellung 0,013 HK, das Gesichtsfeld mit Filtern 0,0012 HK/cm² (38 Lux) für 5 mm Pupillendurchmesser. Diese Flächenhelligkeit wurde in der dunklen Umgebung schon fast blendend empfunden; trotzdem weichen weder Resultate noch Meßgenauigkeit von der vorhergehenden ab. Der wahrscheinliche Fehler der Einzelmessung beträgt hier 7,8 %, während er für 2 Lux 7,5% war. Jener des resultierenden Helligkeitsverhältnisses einer Meßreihe von etwa 16 Werten ist dementsprechend 2,0 % und 2,25%.

Jedes Farbenpaar konnte nun kommutiert werden, so daß die Nullpunktsbestimmungen entbehrlich wurden, sie blieben nur zur Kontrolle zwischen jeder Meßreihe bestehen. Bei untereinander gleich hellen Filtern können weder Krümmungen im Anstieg noch spektrale Selektivitäten des Keiles eine Abweichung von der Sch. Bed. vortäuschen, denn der Keil kommt ja immer nahezu an derselben Stelle in Anwendung. Farbunterschiede zwischen Keil und Rauchglas entfallen auch, denn sie bewirken bei zwei aufeinanderfolgenden Meßreihen eines Farbzyklus, bei denen einer das Filter, das beiden gemeinsam ist, nur auf einer Seite des Apparats auftritt, eine eindeutige Veränderung der Farbe dieses Filters. Man sieht sogar, daß zur Elimination der Keilfehler nicht alle Filter nahezu gleiche Helligkeit besitzen müssen, sondern daß es genügt, wenn dies für jeden zweiten des Zyklus erfüllt ist, nämlich für alle jene, die vor das Grauglas gelangen. Die abweichenden haben dann zwar verschiedene Keilstellungen, aber für zwei aufeinanderfolgende Meßreihen dieselbe, und stellen daher eine wohldefinierte Farbe im Zyklus dar. Das Resultat eines aus den beim Kommutieren der Farben erhaltenen Mittelwerten gebildeten Zyklus stellt den Mittelwert der Resultate zweier Meßreihen dar, bei denen, wie oben beschrieben, jeder Filter nur auf einer Seite des Apparats vorkommt. Da diese frei von systematischen Fehlern sind, ist es auch jener.

Die Korrektionen der Keilfehler wurden trotzdem vorgenommen, um korrekte Relativwerte der Stereohelligkeiten, zwecks Vergleichs mit jenen von anderen Verfahren, zu erhalten. Tatsächlich weicht das Resultat des korrigierten Zyklus von jenem des unkorrigierten trotz Abweichungen in den Zwischenwerten nicht ab.

4. Nachfolgend relative Werte für die stereophotometrischen Helligkeiten der Filter. Sie sind wie oben (siehe S. 165) durch Messung im Zyklus, d. h. durch Vergleich jeder Farbe mit der folgenden erhalten (Messungen „erster Art"). Daneben sind Werte von Weiß bzw. Grau angegeben durch Vergleich mit jeder Farbe, von ihrem im Zyklus ermittelten Helligkeits-

wert ausgehend (Messungen „zweiter Art"). Endlich bei Kreis (II) noch die Helligkeiten, die sich beim Überspringen einer Farbe im Kreis ergeben.

Farbkreis I. (Siehe Fig. 3 und 5.)

	Bei 1,1—130 Lux %	Weiß %
Gelb (00)*	84,1	100
Grün (85)	11,7	102,8
Blau (62)	9,8	158,2
Violett (42)	0,81	117,0
Rot (21)	34,8	115,2
Gelb (00)	81,1	96,3
Mehrdeutigkeit im Kreis:	— 3,8 %	

Farbkreis II. Konstante Helligkeit. (Siehe Fig. 4 und 6.)

	a) Bei 2 Lux %	„Grau" %	b) Bei 38 Lux %	„Grau" %
Rot	101,6	100	84,1	100
Gelbgrün . . .	116,1 ↓	112,7	103,0 ↓	92,5
Blaugrün . . .	48,9 | ↓	105,2	38,4 | ↓	106,1
Purpur	107,3 | 118,8	100,7	103,3 | 88,9	107,6
Rot	106,2 ↓ 110,3	104,5	85,8 ↓ 114,7	102,0
Mehrdeutigkeit:	+ 4,5 %		+ 2,0 %	

Durch direkte Summation der logarithmischen Helligkeitsverhältnisse, ausgedrückt in den unkorrigierten abgelesenen Keilverschiebungen, erhält man für die Mehrdeutigkeit im Kreis II 4,6 bzw. 1,3%. Daraus erhellt, daß die Korrektion der Keilfehler hierauf keinen Einfluß hatte.

In der graphischen Darstellung Fig. 5 und 6 entspricht jeder Verbindungslinie ein gemessenes Helligkeitsverhältnis, ihren Endpunkten die daraus folgenden relativen Helligkeiten. Ihre Mehrdeutigkeit auf einer Ordinate (d. i. für eine Farbe) bzw. für die mit Weiß und Grau bezeichneten Punkte untereinander ist ersichtlich.

Zunächst sieht man, daß innerhalb der *geschlossenen Farbkreise*, also für „Messungen erster Art", die Abweichungen von der Schrödingerschen Bedingung weit *unter* der Fehlergrenze bleiben. Der wahrscheinliche Fehler des Endresultats ist nämlich bei Kreis I: 6,6%, bei Kreis IIa 4,5% und bei IIb 4,0%.

* Ostwaldscher Farbton.

Für jene „geschlossenen Wege" im Farbdreieck, welche den *Weißpunkt* enthalten, also „Messungen zweiter Art" benutzen, sind die Abweichungen erheblich *größer* wie die wahrscheinlichen Fehler.

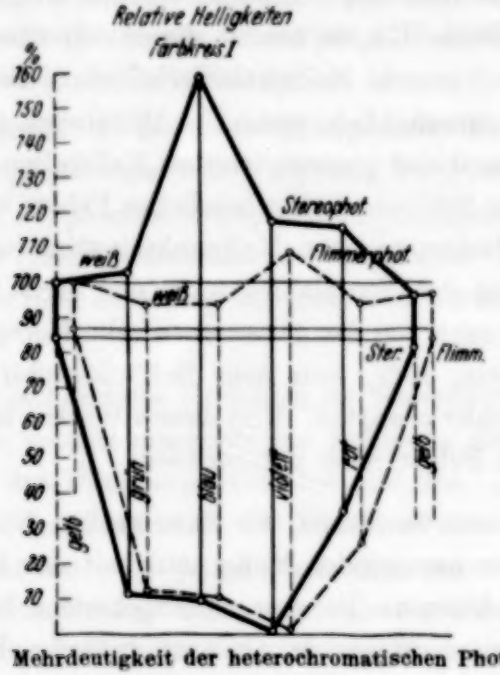


Fig. 5. Mehrdeutigkeit der heterochromatischen Photometrie.

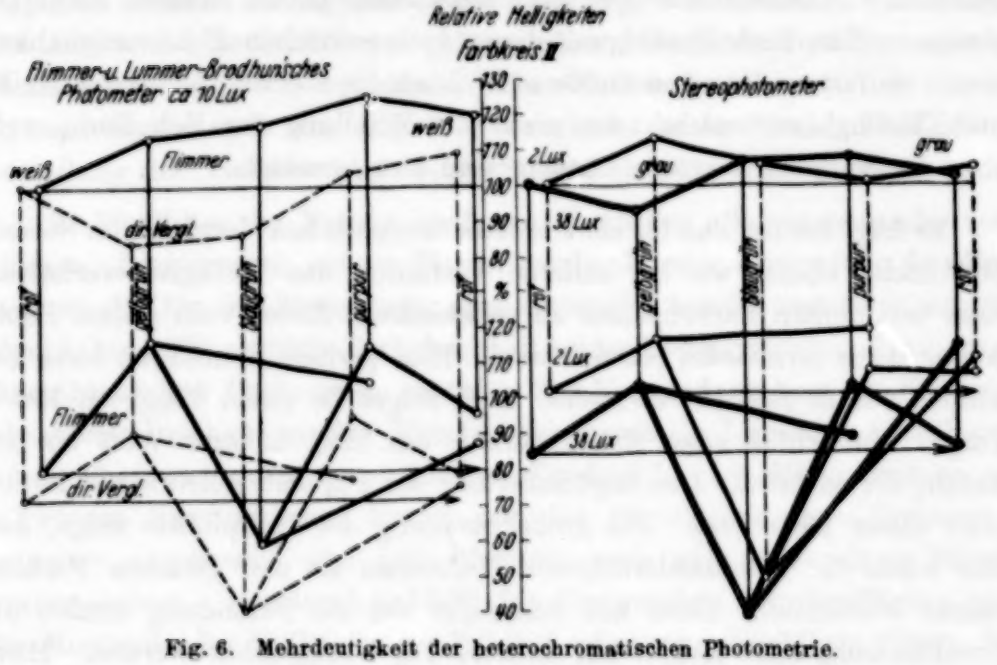


Fig. 6. Mehrdeutigkeit der heterochromatischen Photometrie.

Ebenso bedingen extrem heterochromatische Vergleiche zwischen Komplementärfarben größere Abweichungen, obwohl die stereophotometrischen Abgleiche an sich keine größere Schwierigkeit bieten.

5. Ein *System* wird jedoch *in diesen Abweichungen nicht erkenntlich*, so daß es *nicht* ohne weiteres angängig erscheint, sie *als Verstöße* gegen die Sch. Bed. aufzufassen. Dies rechtfertigt sich auch durch folgende Betrachtung: Bestimmt man den Nullpunkt für den Abgleich jedes der zehn Farbenpaare des Kreises IIa, so besitzt dieser denselben wahrscheinlichen Fehler wie das resultierende Helligkeitsverhältnis. Die zehn Nullpunkte streuen nun nicht unerheblich, wenn ihr Mittelwert auch auf 1,5% mit dem Mittel aller monokular photometrierten Nullstellungen übereinstimmt. Aus dieser Streuung folgt ein wahrscheinlicher Fehler von 10,2% für jede dieser zehn stereophotometrischen Nullpunktsbestimmungen, während auf Grund der Streuung der Einzelablesungen nur etwa 2,2% zu erwarten sind. Man darf also auch von den gemessenen zehn Helligkeitsverhältnissen, wenigstens im Prinzip, 10%, von dem Schlußresultat des Zyklus 20% wahrscheinlichen Fehler erwarten. Und diesen Werten lassen sich natürlich alle vorkommenden Fehler noch unterordnen.

Es erhebt sich nun die Frage, wie diese großen Nullpunktsfehler entstehen, die nicht der mangelnden Meßgenauigkeit der Methode direkt zur Last gelegt werden können. Bei den vorhergehenden Messungen an Ostwaldschen Farbkreisen waren sie als systematische Fehler zufolge *veränderlichen* Unterschieds der Empfindlichkeit beider Augen aufgefaßt worden. Nun nach Beseitigung dieser systematischen Fehlermöglichkeit treten sie fast in derselben Größe auf. Auch die kleinen Fehler des Keiles und Rauchglases, welche zwar nicht die Erfüllung der Sch. Bed., wohl aber die Nullpunkte stören können, sind hier beseitigt.

Es folgt daraus, daß für *stark* heterochromatischen Vergleich im Stereophotometer ebenso wie bei anderen Verfahren das Helligkeitsverhältnis eines bestimmten Farbenpaares zu *verschiedenen Zeiten* vom selben Beobachter etwas *verschieden beurteilt* wird. Eine geringe Ermüdung kann bewirken, daß es geändert erscheint. Z. B. folgte für einen Vergleich Rot—Purpur am Schluß einer Arbeitsperiode ein 12% höherer Wert als am Anfang der nächsten. Dies liegt außerhalb der 2% wahrscheinlichen Fehler jeder dieser Meßreihen. Die große Streuung der Nullpunkte zeigt, daß dies schon für aufeinanderfolgende Meßreihen an den gleichen Farbenpaaren stattfindet. Eben mit Rücksicht auf die Ermüdung mußte die Durchmessung eines Zyklus auf mehrere Tage ausgedehnt werden. Hierdurch können aber neue Schwankungen in der Disposition der Augen hereinkommen. Es liegt nun nahe, daß schwach heterochromatische Vergleiche von solchen Schwankungen weniger betroffen werden, da ja der

isochromatische Vergleich ganz unabhängig davon ist. Es erfüllen auch die stetig im Farbzyklus aufeinanderfolgenden Messungen „erster Art" die Sch. Bed. recht gut. Die Messungen stark gesättigter Farben gegen Weiß („Messungen zweiter Art") und gegen Komplementärfarben sind nach den meisten Verfahren unsicherer wie die obigen und dürften daher auch von äußeren Faktoren mehr beeinflußbar sein.

Man darf folgern: 1. *Die Schrödingersche Bedingung ist bei der Methode des Stereophotometers von Pulfrich bei Vermeidung von extrem heterochromatischen Vergleichen streng erfüllt.* 2. *Bei diesen ist auch das stereophotometrische Helligkeitsverhältnis temporären Schwankungen ausgesetzt, so daß über die Erfüllung der Sch. Bed. nichts Sicheres ausgesagt werden kann.*

§ 5. Vergleich mit anderen Verfahren zur Photometrie ungleicher Farben. 1. Dieser Vergleich betrifft einerseits die Erfüllung der Sch. Bed. und die Fehlergrenzen für das Flimmerphotometer und den „direkten Vergleich" der Photometerfelder, andererseits die Übereinstimmung der stereophotometrischen Helligkeiten mit jenen nach den genannten Verfahren ermittelten. Über beide Punkte liegen zwar schon getrennte Untersuchungen vor*. Hier sollte sie jedoch in der gleichen Weise und an den gleichen Objekten wie oben durchgeführt werden und so gewissermaßen zur „Eichung" der Augen des Beobachters an diesen näher bekannten Verfahren zwecks Beurteilung seiner stereophotometrischen Messungen dienen. Aus diesem Grunde wurde auch ein indirekter Vergleich der spektralen Helligkeitsverteilung des Verfassers mit einer Standardkurve vorgenommen.

2. Die Filter der Farbkreise I und II wurden alle untereinander verglichen. Dies geschah auf der Photometerbank unter Anwendung *derselben* Lampe, die für die Stereomessungen verwendet wurde, und einer mit ihr identischen. Die absolute Farbgleichheit beider Lichter wurde im Lummer-Brodhunschen Photometer geprüft. Zur Verwendung kam ein *Flimmerphotometer* Bechsteinscher Konstruktion sowie ein Lummer-Brodhunsches Photometer für den *„direkten Vergleich"*. Die Filter wurden an schwarzen Samtschirmen knapp vor den Gipsflächen der Photometer zentriert angebracht und jede Messung auch mit vertauschten Filtern vorgenommen. Hierdurch entfällt das Umtauschen der Gipsflächen und die Kontrolle der Nullstellung. Bei den sehr undurchsichtigen Filtern des Kreises II mußte Nebenlicht besonders sorgfältig ferngehalten werden.

* Cl. Schaefer, K. W. F. Kohlrausch, l. c., bzw. Arnt Kohlrausch, l. c.

Die Beleuchtungsstärke der Gipsflächen betrug ohne die Filter im Abgleich 640 Lux, also mit den Filtern des Kreises II etwa 10 Lux. Bei Kreis I 130 Lux ohne Filter. Beobachtet wurde hauptsächlich mit dem rechten Auge, probeweise aber auch oft mit dem linken, ohne daß ein Unterschied merklich wurde. Jeder Abgleich wurde drei- bis fünfmal wiederholt. Die folgenden Versuchsergebnisse sind ebenso wie beim Stereophotometer angeordnet und ebenso in Fig. 5 und 6 dargestellt.

	Flimmerphotometer.		*„Direkter Vergleich."*	
Kreis II	%	„Grau" %	%	„Grau" %
Rot	79,8	100	72,0	100
Gelbgrün	116,2	113,2	90,4	83,7
Blaugrün	59,5	117,0	40,5	86,0
Purpur	115,1 104,8	125,0	94,7 77,3	103,5
Rot	95,6 87,8	119,5	78,8 75,5	109,2
Mehrdeutigkeit:	+ 19,5 %		+ 9,2 %	

Flimmerphotometer.

Kreis I	%	Weiß %
Gelb (00)	86,8	100
Grün (85)	12,4	93,6
Blau (62)	10,4	93,6
Violett (42)	1,44	108,4
Rot (21)	26,0	94,2
Gelb (00)	84,1	96,8
Mehrdeutigkeit:	— 3,2 %	

3. Die wahrscheinlichen Fehler eines einzelnen Abgleichs folgen aus deren Streuung bei dem *Flimmerphotometer*, im Mittel für Kreis II 2,4%. Jener für das resultierende Helligkeitsverhältnis zweier Farben beträgt 1,04%, also sind für den ganzen Zyklus 2,1% Fehler wahrscheinlich, die in der Größenordnung hinter der tatsächlich auftretenden *Mehrdeutigkeit von* 19,5% zurückbleiben*. Die Streuung der aus den einzelnen Meßreihen folgenden Nullpunkte, welche denselben wahrscheinlichen Fehler wie die resultierenden Helligkeitsverhältnisse haben sollen, liefert den wahrscheinlichen Fehler von 1,67% (1,28%). Diese Übereinstimmung läßt im Gegensatz zu der Sachlage beim Stereophotometer die *großen Verstöße*

* Der Sitz der Mehrdeutigkeit scheint hauptsächlich in der Messung Rot -Gelbgrün zu liegen, obwohl gerade diese gut reproduzierbar war.

gegen die Sch. Bed. bei Farbkreis II *nicht durch Veränderlichkeit* des *Einstellkriteriums* deuten, sondern zeigt, daß dieses, vielleicht nur wegen der kurzen Dauer der Messung, hier konstant bleibt. Man darf also schließen, daß bei *stark* heterochromatischem Vergleich *hochgesättigter* Farben mit dem Flimmerphotometer die Schrödingersche Bedingung *nicht* genau erfüllt ist. Schaefer hatte schon bei dem viel weniger gesättigten Farbkreis „*ia*" Abweichungen bis zu 16%, während hier der immerhin viel höher gesättigte Farbkreis I noch keine zeigt. Es ist interessant, daß nach der allgemeinen Überlegung auf S. 158 gerade beim Flimmerphotometer derartige Abweichungen am ehesten zu erwarten waren.

Weniger entschieden liegt die Sache bei den durch direkten Vergleich ermittelten Werten. Der wahrscheinliche Fehler aus der Streuung der Einzelmessungen folgt für diese mit 2,26% für jedes Resultat einer Meßreihe mit 1,3%, somit für den vierstufigen Zyklus mit 2,6%. Die Nullstellungen zeigen jedoch hier eine Streuung, aus der ein wahrscheinlicher Fehler von 2,15%, ein maximaler von 5% folgt. Unter dieser Voraussetzung hätte man 4,8% für den ganzen Zyklus zu erwarten; die tatsächlichen Fehler übersteigen diesen Wert beträchtlich. Immerhin ist die Streuung der Nullpunkte doppelt so groß, als es die Meßgenauigkeit zuläßt. Das Einstellkriterium wurde also nach Kommutierung der Farben wie beim Stereophotometer nicht ganz eingehalten. Dies liegt bei der subjektiven Natur der Einstellung auf „größte Ähnlichkeit" sehr nahe. Da aber bereits anderweitig* schon eine Diskrepanz zwischen der in kleinen und sehr großen Stufen gemessenen spektralen Helligkeitsverteilung festgestellt wurde, liegt nichts im Wege, auch hier bei *hochgesättigten* Farben *Abweichungen* von der Sch. Bed. anzunehmen, wenn auch Schaefer bei der Durchmessung des wenig gesättigten Farbkreises „*ia*" keinerlei Einfluß der Stufenhöhe feststellen konnte.

4. Anläßlich des Vergleichs der nach drei Verfahren bestimmten Helligkeiten wurde dieselbe auch aus der Transparenzkurve der Filter und der Energieverteilung im Spektrum der Lichtquelle mit einer Standardkurve der spektralen Helligkeitsverteilung** berechnet, um jene des Beobachters auf ihre Übereinstimmung mit der Norm zu prüfen. Die Integrationen erfolgten mit dem Polarplanimeter.

---

* Arnt Kohlrausch, l. c.

** K. S. Gibson u. E. P. T. Tyndall, Bur. of Stand. **19**, 131, 1923. Diese Werte hat die Internat. Beleuchtungskommission (Genf 1924) als Standard angenommen.

Die Energieverteilung der Lichtquelle wurde durch spektralphotometrischen Vergleich mit einer Hefnerlampe bestimmt, deren Energieverteilung vom Rot bis 0,5 μ einer Farbtemperatur T_1 von 1830° abs. genau entspricht*. Besitzt nun die Wolframlampe auch eine Farbtemperatur T_0, so muß nachstehende Funktion des gemessenen Intensitätsverhältnisses J_1/J_0 von der Wellenlänge linear abhängen:

$$\lambda \log \text{nat} \frac{J_1}{J_0} = k\lambda + 1{,}43\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right).$$

k hängt vom Verlauf der beiden Strahlengänge ab. Diese Beziehung war sehr *genau erfüllt*, und der Schnitt dieser Geraden mit der Ordinatenachse lieferte eine Farbtemperatur der Glühlampe von 2965° abs.

5. Die erheblichen Mehrdeutigkeiten in der Helligkeitszuordnung erschweren den *unmittelbaren Vergleich* der drei Helligkeitswerte für jede Farbe. Zweckmäßig, aber unanschaulich wäre ein Vergleich aller gemessenen Helligkeitsverhältnisse. Es werden dementsprechend alle Helligkeiten einerseits der Messung im Farbzyklus entnommen, wo speziell für das

Farbkreis I. (Weiß = 100%.)

		Gelb	Grün	Blau	Violett	Rot	Rot/Blau
Im Farbzyklus gemessen:	Stereophotometer	84,1	11,7	9,8	0,81	34,8	—
	Flimmerphotometer	86,8	12,4	10,4	1,44	26,1	2,64**
Berechnete Helligkeit		78,9	12,56	9,66	1,273	26,75	2,95
Von Weiß aus gemessen:	Stereophotometer	84,1	11,3	6,15	0,69	30,2	
	Flimmerphotometer	86,8	13,2	11,07	1,33	27,7	

Farbkreis II. („Grau" = 100%.)

		Rot	Gelb-grün	Blau-grün	Purpur	Rot/Blau-grün
Im Farbzyklus gemessen:	Stereophotometer 2 Lux	101,6	116,1	48,9	107,3	2,26
	„ 38 „	84,1	103,0	38,4	103,3	2,98
	Flimmerphotometer 10 „	79,9	116,2	59,5	115,1	1,478
	„Direkter Vergleich" 10 „	72,0	90,4	40,5	94,7	1,863
Berechnete Helligkeit		56,7	94,8	53,6	116,2	1.06
Von „Grau" aus gemessen:	Stereophotometer 2 Lux	101,6	103,0	46,4	107,8	
	„ 38 „	84,1	111,5	36,1	96,0	
	Flimmerphotometer 10 „	79,9	102,7	50,9	92,1	
	„Direkter Vergleich" 10 „	72,0	107,9	47,1	91,4	

* Siehe z. B. Müller-Pouillet, Bd. II, 2, S. 1461. 11. Aufl.
** Bei 21 Lux.

Stereoverfahren die Mehrdeutigkeit sehr klein ist, andererseits werden sie auch aus dem unmittelbaren Vergleich mit Weiß (bzw. „Grau") gebildet. Es bleibt dann nur noch die Messung Rot—Blau anzuführen.

Um sicher zu sein, daß bei Kreis II die Flimmermessungen bei reiner Helladaptation erfolgten, wurden einige Werte noch bei wesentlich größerer Beleuchtungsstärke untersucht. Zwei „Osram-Episkoplampen" von je 500 Watt hatten bei 78% ihrer Nennspannung genau gleiche Lichtfarbe wie die kleinen 25 Watt-Lampen der vorhergehenden Untersuchung. Dies wurde im Lummer-Brodhunschen Photometer festgestellt. Nun hatte man etwa 20fache Beleuchtungsstärke: mit Filtern etwa 200 Lux. Es folgt:

Kreis II.	Gelbgrün/Blaugrün	bei 200 Lux	1,786,	bei	10 Lux	1,955
	Grau/Blaugrün	„ 200 „	1,796,	„	10 „	1,960
	Rot/Blaugrün	„ 200 „	1,088*,	„	10 „	1,478

Man erkennt hier ein schwaches *verkehrtes* Purkinjephänomen, also keinesfalls mangelnde Helladaptierung.

Bei Betrachtung der Vergleichstabellen sieht man zunächst, daß Flimmer- und „Eindrucks"werte besonders für unmittelbaren Vergleich mit Weiß (Grau) gut übereinstimmen und auch mit den aus der Standardkurve berechneten Helligkeiten soweit übereinstimmen, daß von einer nennenswerten Abweichung der spektralen Helligkeitsverteilung des Beobachters von der Norm keine Rede sein kann.

Das in Fig. 7 aufgetragene Verhältnis von gemessener Helligkeit und deren Standardwert in Abhängigkeit vom Farbton zeigt diese Abweichungen, und gleichzeitig den Grad der Übereinstimmung der verschiedenen Verfahren, unabhängig von den zufälligen Helligkeitswerten der Filter.

Die Stereowerte zeigen jedoch überall, sowohl bei geringer wie hoher Feldhelligkeit, das Verhältnis Rot/Blaugrün, sei es direkt, im Zyklus oder über Weiß gemessen, größer wie beim Flimmerphotometer oder dem „direkten Vergleich". Schon bei der Untersuchung des Ostwaldschen Farbkreises war dies bemerkt worden (siehe S. 166). Subjektiv erscheint diese Abweichung noch größer. Nach erfolgtem stereophotometrischen Abgleich erscheint das rote Feld abwechselnd mit dem blauen mit einem Auge verglichen viel zu dunkel. Hier liegt also eine Abweichung in der spektralen Helligkeitsverteilung des Stereoverfahrens von den anderen vor. Dies steht im Widerspruch mit dem Ergebnis von Arnt Kohlrausch**, welcher innerhalb der Fehlergrenzen Übereinstimmung findet, allerdings nur wenige Punkte mit dem Spektralstereophotometer gemessen hat.

* Hier findet Übereinstimmung mit dem berechneten Standardwert statt.
** l. c.

Hingegen dürfte das „*inverse Purkinjephänomen*“ auf welches v. Kries* zuerst beim Stereoverfahren aufmerksam gemacht hat, dieser Abweichung seinen Ursprung verdanken. Nach Vorliegendem würde es sich aber *nicht* um ein Purkinjephänomen, d. h. eine Verschiebung der spektralen Helligkeitsverteilung bei abnehmender Feldhelligkeit, sondern um eine *konstante Verschiebung* unabhängig von dieser handeln.

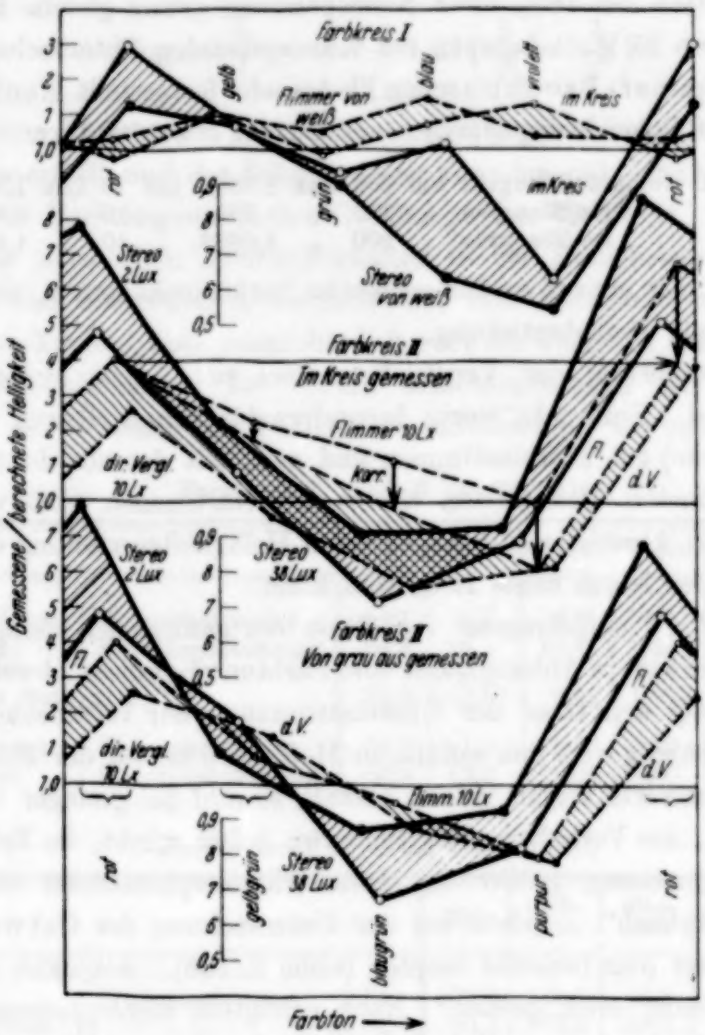


Fig. 7. Vergleich der nach verschiedenen Verfahren ermittelten Helligkeiten.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Bedingung der eindeutigen Helligkeitszuordnung bei der Photometrie ungleicher Farben formuliert und die Resultate bisheriger theoretischer und experimenteller Untersuchungen über deren Erfüllung zusammengefaßt.

* v. Kries, Die Naturwissensch. 11, 461, 1923.

2. Die experimentellen Voraussetzungen für das Auftreten von Abweichungen von der Eindeutigkeit der Zuordnung werden gesucht, und die *Beeinflussung* des einem der Farbreize entsprechenden *Einstellkriteriums* durch den *Farbreiz der anderen* verglichenen Farbe hierfür verantwortlich gemacht. Nach diesem Gesichtspunkt werden alle heterochromatischen Verfahren betrachtet: das Flimmerverfahren läßt die größten, das Stereophotometer von Pulfrich die kleinsten Abweichungen erwarten.

3. Mit dem *Stereophotometer* von Pulfrich wird der Ostwaldsche *Farbkreis „nc"* in zehn und vier Stufen, durch sukzessiven Vergleich zweier aufeinanderfolgender Pigmente bis zur Rückkehr zum Ausgangspigment, durchgemessen. Die Abweichung des Produktes sämtlicher Helligkeitsverhältnisse von 1 stellt die *Abweichung von der Eindeutigkeit* der Zuordnung dar. Sie bleibt stets *unterhalb der Meßfehler*.

4. Der Einfluß *veränderlicher* ungleicher Empfindlichkeit beider Augen, der gerade dieses Verfahren gefährdet, wird durch eine Spiegelungsvorrichtung eliminiert, welche einen *momentanen Austausch der Strahlengänge* für beide Augen ermöglicht. Danach liefert eine analoge Untersuchung an zwei fünfstufigen Farbzyklen aus *hochgesättigten Farbfiltern* (die auch mit Weiß verglichen wurden, sowie der unmittelbare Vergleich deren komplementär gefärbter Pigmente) *innerhalb* der Farbkreise *gute Erfüllung der Eindeutigkeit* der Helligkeitszuordnung innerhalb der Fehlergrenzen.

5. Die Abweichungen beim Vergleich mit Weiß und von Komplementärfarben übersteigen die durch Messungsfehler bedingte Fehlergrenze erheblich. Eine Betrachtung zeigt, daß dies viel eher als eine zeitliche *Veränderlichkeit in der relativen Helligkeitsbewertung* zweier Farben für denselben Beobachter gedeutet werden kann, als durch Abweichungen von der Eindeutigkeitsbedingung.

6. Dieselben *hochgesättigten* Farbenfilter werden auch mit dem *Flimmerphotometer* und durch „direkten Vergleich" im Lummer-Brodhunschen Photometer untersucht. *Für jenes* folgen unzweideutig *erhebliche Abweichungen* (20%) *von der Eindeutigkeit* der Zuordnung, die nicht wie bei (5) gedeutet werden können. Bei diesem dürften beide Umstände vorliegen, doch sind die Abweichungen hier kleiner.

7. Der wahrscheinliche Fehler der Einzelmessungen folgt aus deren Streuung bei den Stereomessungen mit 7,5%, und unter den gleichen Umständen beim Flimmerverfahren nur mit 2,4% und für den „direkten Vergleich" mit 2,3%. Der kleinste mit dem Stereophotometer für den Verfasser bei guter Disposition sicher wahrnehmbare Helligkeitsunterschied beträgt 20%.

8. Der Vergleich der nach den drei Verfahren gefundenen Helligkeiten zeigt für die zwei letzteren gute Übereinstimmung. Mit dem *Stereoverfahren* erscheint jedoch das *Verhältnis Rot/Blaugrün zu groß*. Subjektiv ist dies während des Stereoabgleichs noch deutlicher. Hierin wird die Ursache des von v. Kries zuerst beobachteten „inversen Purkinjephänomens" beim Stereoverfahren gesehen.

9. Die mit einer Standardkurve der Helligkeitsverteilung im Spektrum berechneten Filterhelligkeiten stimmen mit den obigen Werten überein, so daß jene des Verfassers als normal gekennzeichnet ist.

Herrn Prof. Dr. Cl. Schaefer danke ich für die Anregung dieser Untersuchung und sein förderndes Interesse herzlich. Für die Überlassung des Spektralstereophotometers bin ich der Firma Zeiss und insbesondere Herrn Dr. G. Hansen zu Dank verpflichtet.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, im März 1931.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Die Erzeugung lichtstarker Röntgenspektren mit Hilfe von Konkavkristallen.

Von **H. H. Johann** in Bonn.

Mit 25 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1931.)

Es wird geometrisch und rechnerisch abgeleitet, daß durch Braggsche Reflexion an der *konkaven* Seite eines zylindrisch gebogenen Kristalls ohne Spalt scharfe Spektren erzeugt werden können. Die der Methode anhaftenden besonderen Fehlerquellen werden besprochen und ihre Lichtstärke mit der anderer Methoden verglichen. Ferner wird ein nach diesen Prinzipien gebauter Spektrograph beschrieben. Einige damit erhaltene Spektren werden wiedergegeben. Voraussichtliche Anwendungsgebiete der Methode.

Einleitung. Allen Methoden der Röntgenspektroskopie ist gemeinsam, daß zur Erzeugung einer Linie wegen der selektiven Braggschen Reflexion an einer Kristallebene *paralleles* Licht benutzt werden muß, aus dem man durch den Spalt oder eine Schneide ein schmales Bündel ausblendet. Bei der heute fast nicht mehr benutzten Methode des (konvex) „gekrümmten Kristalls" kann wenigstens das für die Linie in Frage kommende Zylinderelement als Teil einer Ebene angesehen werden. Jedenfalls bedingt der Gebrauch parallelen Lichtes eine recht unrationelle Ausnutzung der Strahlungsenergie, die man gerne gesteigert hätte. In diesem Sinne schreibt E. Wagner* im ersten zusammenfassenden Bericht „Über Röntgenspektroskopie":

„. . . Es ist eine Frage von Interesse, ob es mit biegsamem kristallenen Material möglich ist, Flächen zu belegen, die weitgeöffnete homogene Strahlenbündel fokussieren, und dadurch eine große Intensitätssteigerung ergeben.

Die Reflexionsbedingung $\varphi = \text{constans}$ schließt das aus. Indessen erlaubt eine zylindrische oder konische Fläche wenigstens konische Bündel zu vereinigen und dadurch eine hohe monochromatische Flächenhelligkeit zu erzeugen . . ."

---

* E. Wagner, Phys. ZS. **17**, 407, 1916.

Wurde die Frage nach einem zu höherer Intensität fokussierenden Spektrographen negativ beantwortet, so konnte Wagner doch einige „Monochromatoren" für Röntgenstrahlen aus gebogenen Kristallen nennen, die in den folgenden Jahren noch um einige vermehrt wurden. Praktische Anwendung fand allerdings kein einziger. Ich brauche darum nur auf eine dieser Arbeiten näher einzugehen, weil sie eine gewisse, aber nur äußerliche Ähnlichkeit mit meinem weiter unten folgenden Vorschlag hat. Sie stammt von R. Darbord*. Ihr Gedanke möge an Fig. 1 besprochen werden, die mit kleinen Änderungen dem Original entnommen ist.

Ein 5 mm dickes Stück Glimmer wird so gebogen, daß der Krümmungsmittelpunkt sich in C befinde. Es ist in der Zeichnung durch seine im Schnitt kreisförmigen Atomflächen angedeutet. Legen wir einen Kreis durch C und zwei gleichweit davon entfernte Punkte I und S, so haben die Peripheriewinkel über IC und CS beide den gleichen Wert $\vartheta = 90 - \varphi$, wobei φ,

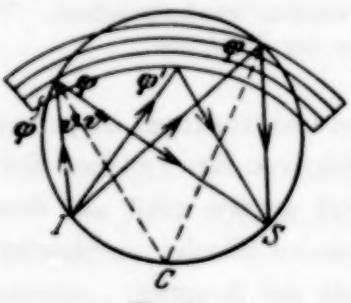


Fig. 1.

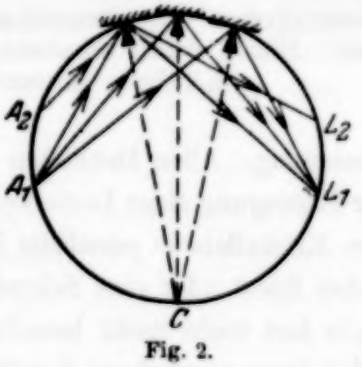


Fig. 2.

wie üblich, den durch die Braggsche Gleichung geforderten Reflexionswinkel bedeutet. Wo der Kreis das Glimmerstück schneidet, erfolgt dann eine Reflexion der vom Spalt I kommenden Strahlen nach S hin. Denn an diesen Stellen halbiert die Normale auf den Atomflächen den Winkel über IS, so daß Reflexion unter dem Winkel φ erfolgen kann.

Doch ist dazu zu bemerken, daß außer den so konzentrierten Strahlen *einer* Wellenlänge auch andersartige Strahlung nach S gelangt, etwa unter dem anderen Reflexionswinkel φ', wie ich in der Zeichnung angedeutet habe. Diese Anordnung ist infolgedessen weder als Monochromator noch als Spektrograph höherer Intensität verwendbar.

Der Vollständigkeit wegen mögen noch die fokussierenden Pulvermethoden nach Seemann und Bohlin**, sowie Bragg-Brentano***

* R. Darbord, Journ. de phys. et le Radium **3**, 218, 1922.
** H. Seemann, Ann. d. Phys. (4) **59**, 455, 1919.
*** W. H. Bragg, Proc. Phys. Soc. **33**, 222, 1921; J. Brentano, Nature **112**, 652, 1923.

erwähnt werden, die jedoch nur für Strukturanalysen, nicht aber für Wellenlängenmessungen in Betracht kommen.

Die erste wirklich brauchbare, zu höherer Linienintensität fokussierende Spektrographenanordnung — bei der Braggschen Methode ist bekanntlich immer nur *eine* Stelle des Kristalls wirksam, so daß keine Intensitätssteigerung eintritt, geben Kirkpatrick und Du Mond* in zwei Arbeiten. Es ist, wenn man will, das von Darbord benutzte Prinzip, doch werden die den Kreis schneidenden Atomebenen durch kleine Kalkspatkristalle mit Schneide davor realisiert. Vgl. Figur 2. Da eine Ausblendung der Strahlenbündel durch die Schneiden erfolgt, ist ein besonderer Spalt überflüssig. Strahlen verschiedener Wellenlänge werden nach verschiedenen Punkten des „Bildkreises" konzentriert, so daß diese Methode ein normales Spektrum liefert, mit einer Intensitätssteigerung, die der Größenordnung nach (vgl. einen späteren Abschnitt dieser Arbeit) der Anzahl der Kristalle proportional ist. Wegen der gleichzeitig wachsenden Justierungsschwierigkeiten dürfte diese Methode sich nur für ganz schwache Phänomene rentieren; auch sieht man aus der Figur ohne weiteres, daß die Aufstellung vieler Kristalle längs des Abbildungskreises von vornherein einen Verzicht auf kleine Reflexionswinkel bedeutet.

Angabe einer neuen Methode. Es gibt aber noch einen bedeutend einfacheren Weg, die spektrographische Lichtstärke zu steigern, nämlich durch Anwendung eines in geeigneter Weise gekrümmten Kristalles, etwa eines Glimmerblättchens, obwohl das obige Zitat aus Wagners Bericht diese Möglichkeit ausdrücklich verneint. Dieser Widerspruch löst sich indessen dadurch, daß Wagner eine geometrisch strenge Lösung des Problems im Auge hat, während im folgenden ein Näherungsverfahren angegeben werden soll.

Es ist an sich wohl recht naheliegend, die Rowlandsche Konkavgitteranordnung versuchsweise formal nachzubilden, indem man die Röntgenstrahlen an der Oberfläche der Innenseite eines zylindrisch gekrümmten Glimmerblättchens reflektieren läßt. Trotzdem ist dies, soweit ich ersehen konnte, noch nirgends beschrieben worden. Wohl wird in einigen Arbeiten der ersten Jahre die einleitend erwähnte Methode des „gekrümmten Kristalls"** spektroskopisch benutzt, aber hierbei werden

---

* Jesse DuMond u. Harry Kirkpatrick, Phys. Rev. (2) **35**, 136, 1930.

** M. de Broglie, C. R. **158**, 944, 1914; H. Rohmann, Phys. ZS. **15**, 510, 1914.

die Strahlen an der *konvexen* Seite des Kristalls reflektiert, nachdem sie einen Spalt passiert haben. Die Krümmung des Kristalls ermöglicht lediglich auf die Schwenkung zu verzichten, falls man ein vollständiges Spektrum der Antikathodensubstanz haben will, hat aber andere Nachteile im Gefolge, weswegen die Methode heute kaum noch benutzt wird.

Wie sind nun die geometrischen Verhältnisse bei der Reflexion von Röntgenstrahlen an der Konkavseite eines zylindrisch gebogenen Glimmerblättchens?

Ein Kreis des Radius r, den wir den „Bildkreis" nennen wollen, werde im Punkte B berührt von einer zum doppelten Krümmungsradius $R = 2r$

Fig. 3.

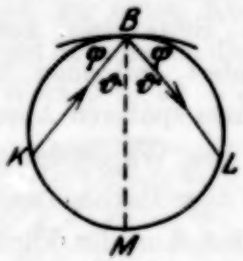


Fig. 4.

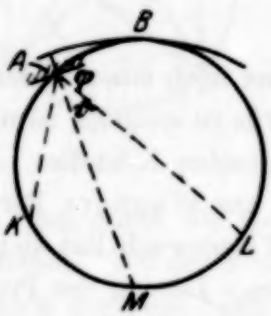


Fig. 5.

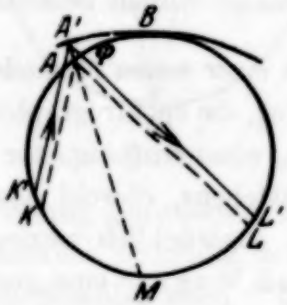


Fig. 6.

gebogenen Kristallfläche mit in erster Näherung äquidistanten Atomschichten, deren Krümmungsachse den Bildkreis im gegenüberliegenden Punkte M berührt. Unter dieser Voraussetzung wenden wir darauf die Braggsche Formel an, derzufolge eine gewisse Wellenlänge λ nur unter einem bestimmten Winkel φ „reflektiert" wird, wenn wir von den verschiedenen Ordnungen absehen wollen (Fig. 3).

Die im Berührungspunkt B von Kristall und Bildkreis unter φ reflektierten Strahlen treffen in L den Bildkreis, nachdem sie etwa von K ausgegangen sind. (vgl. Fig. 4). Den Winkel $90 - \varphi$ bezeichnen wir mit ϑ. Alle Peripheriewinkel über den gleichen Bogen KM und ML sind ebenfalls $= \vartheta$. Ziehen wir nun etwa eine Sehne MA (Fig. 5), so finden wir mithin

den Winkel φ selbst wieder vor zwischen KA bzw. LA und der Senkrechten auf MA in A, längs deren sich jedoch nicht wie bei Kirckpatrick und DuMond eine reflektierende Kristallfläche befindet. Vielmehr ist diese um ein Geringes parallel verschoben und wird durch ein Zylinderelement bei A' dargestellt, da dessen Krümmungsmittelpunkt in M liegt. Der Strahlengang wird also ebenfalls um eine entsprechende Strecke parallel verschoben (Fig. 6).

Das gleiche Ergebnis finden wir für die Reflexion in einem anderen Punkte C', der auf der A' entgegengesetzten Seite von B liegt, so daß wir in Fig. 7 das Schema des gesamten Strahlenganges zeichnen können:

Zu beachten ist dabei, daß die durch die Randstrahlen verursachte Linienverbreiterung für beide Kristallhälften in gleichem Sinne wirkt, so daß jedenfalls die *eine* Linienkante wohldefiniert bleibt.

Zusammenfassend läßt sich also sagen: Bei einem Konkavkristall fokussiert die ganze Oberfläche in erster Näherung *gleichzeitig* eine nur vom

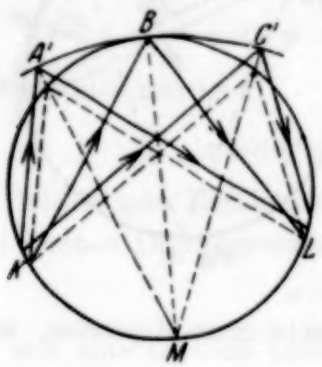


Fig. 7.

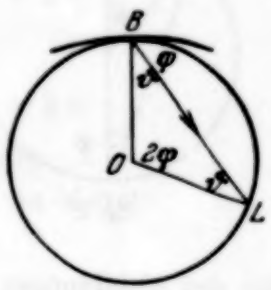


Fig. 8.

Auffallswinkel abhängige Wellenlänge aus einem *divergenten* Bündel wieder nach einer bestimmten Linie hin. Der Ort aller Linien ist ein Kreis des halben Radius. Die Linien zeigen eine vom Öffnungswinkel des Kristalls abhängige Verbreiterung nach kurzen Wellen hin. Durch Anwendung nicht zu großer Öffnungswinkel lassen sich bei immer noch hoher Steigerung der Intensität beliebig scharfe Linien erzeugen, wie weiter unten ausgeführte Berechnungen dartun werden.

Von besonderer Bedeutung ist die auf den ersten Blick überraschende Tatsache, daß bei dieser Methode weder Spalt noch Schneide erforderlich sind, im Gegenteil würde eine solche Begrenzung des Strahlenbündels sehr unzweckmäßig sein. Denn für die Schärfe der Linien ist nicht die Breite des zur Abbildung gelangenden Ausgangspunktes der Strahlung maßgebend,

sondern der Öffnungswinkel des Kristalls. Strahlen, die in einem anderen Punkt des Bildkreises sich schneiden, treffen unter anderem Winkel auf den Kristall auf, werden also nur reflektiert, wenn sie eine andere Wellenlänge besitzen, und zwar nach dem zu der Mittellinie MB symmetrischen Punkte hin. Die Bedeutung der Breite des Brennflecks liegt nur darin, daß — falls dieser auf dem Bildkreise sich befindet, was aber auch nicht nötig ist — sie den gleichzeitig abgebildeten Spektralbereich darstellt, der durch einen Spalt nur eingeengt würde.

Für die Definition einer Linie ist, wie oben erwähnt, deren langwellige Kante maßgebend. Diese wird durch den im Berührungspunkt B (vgl. Fig. 4) reflektierten Strahl gebildet. Zur Identifikation einer Linie ist mithin der Linienort L mit B zu verbinden. Wenn $\vartheta = 90 - \varphi$ angenommen wird, so sieht man aus Fig. 8 leicht, daß der Winkel $BOL = 2\,\varphi$ ist. Wir erhalten

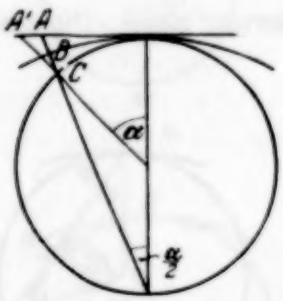


Fig. 9.

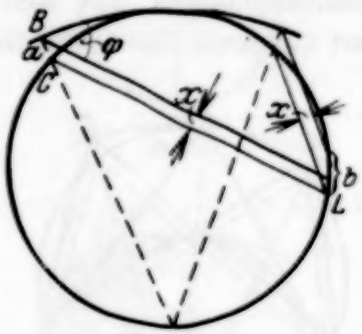


Fig. 10.

somit längs des Abbildungskreises eine einfache Sinusdispersion, wodurch die Auswertung erleichtert wird.

Die zu erwartende Linienbreite. Es sei jetzt die Frage nach der Linienbreite näher untersucht. Wie oben bereits erwähnt, hängt sie von dem Abstande zwischen Randpartien des Kristalls und Abbildungskreis ab, der im folgenden berechnet werden möge. Als Hilfsgröße benötigen wir jedoch zunächst den Abstand zwischen Tangentialebene und Kristall als Funktion des Öffnungswinkels (vgl. Fig. 9).

Es ist

$$AB = 2r\left(\sec\frac{\alpha}{2} - 1\right) = 2r\left(\frac{1}{\cos\frac{\alpha}{2}} - 1\right) \sim 2r\left(\frac{1}{1 - \frac{\alpha^2}{2^2 \cdot 2!}} - 1\right)$$

$$= 2r\left(1 + \frac{\alpha^2}{8} - 1\right) = \frac{1}{4} r\,\alpha^2.$$

Ferner ist der Abstand zwischen Tangentialebene und Bildkreis:

$$AC = r\,(\sec\alpha - 1),$$

woraus sich in einer zur vorhergehenden analogen Rechnung ergibt:

$$AC \sim \tfrac{1}{2}\,r\,\alpha^2 = 2\,AB.$$

Für kleine Winkel α gilt aber

$$A'C \to AC$$

und

$$BC = AC - AB = 2\,AB - AB = AB.$$

Mithin gilt näherungsweise für den Abstand zwischen Kristallrand und Bildkreis selbst:

$$a = \tfrac{1}{4}\,r\,\alpha^2.$$

Die Linienbreite hängt aber noch von dem Auffallswinkel auf den Film ab, der im übrigen sich vom Reflexionswinkel um höchstens $\frac{1}{2}\,\alpha$ unterscheidet. Nun gilt für den Abstand x des parallel verschobenen Strahlenganges von der Sehne

$$a\cos\varphi = x = b\sin(\varphi + \tfrac{1}{2}\,\alpha)$$

für die brennfleckseitigen,

$$a\cos\varphi = x = b\sin(\varphi - \tfrac{1}{2}\,\alpha)$$

für die bildseitigen Randstrahlen (vgl. Fig. 10).

Bei kleinen Öffnungswinkeln α gilt also im Mittel:

$$a\cos\varphi = b\sin\varphi,$$

woraus sich eine mittlere Linienverbreiterung von

$$b = a\,\mathrm{cotg}\,\varphi = \tfrac{1}{4}\,r\,\alpha^2\,\mathrm{cotg}\,\varphi$$

ergibt, oder auch

$$b = \frac{\delta^2}{16\,r}\,\mathrm{cotg}\,\varphi,$$

wenn man α durch die lineare Öffnung δ des Kristalls und seinen Krümmungsradius $R = 2\,r$ ausdrückt.

Zur Orientierung über die Größenordnung von b diene die folgende Zusammenstellung, wenn $2\,r = 200$ mm und $\delta = 10$ mm genommen wird:

Tabelle 1.

φ	b (mm)
10°	0,35
20°	0,17
30°	0,11
60°	0,036

Die oben gewonnene Formel für die Linienbreite gibt ferner die Möglichkeit, den Intensitätsverlauf einer Linie zu berechnen. Sie stellt nämlich nicht nur die eigentliche Breite der Linie dar, sondern allgemein den Abbildungsfehler b, den eine Kristallstelle hervorruft, wenn sie vom Berührungspunkt den Abstand $\frac{1}{2}\bar{o}$ hat. Daraus folgt nun, daß die durch Steigerung der Öffnung erzielte Vermehrung der Gesamtintensität einer Linie sich auf das Gebiet der gleichzeitig eintretenden Verbreiterung beschränkt, die Intensität der anderen Linienteile aber nicht mehr beeinflußt.

Die von einem Stück Kristalloberfläche reflektierte Intensität ist proportional der reflektierenden Breite, somit ist die Gesamtintensität

$$I = k\bar{o},$$

k eine Konstante. Wenn noch $i = f(x)$ die Intensität eines Linienelements im Abstand x von der langwelligen Kante 0 darstellt, so gilt

$$\int_0^b f(x)\,dx = I = k\bar{o} = \frac{k}{\sqrt{c}}\sqrt{b},$$

indem aus der oben abgeleiteten Formel

$$b = \frac{\bar{o}^2}{16\,r}\operatorname{cotg}\varphi$$

für einen bestimmten Winkel folgt:

$$b = c\bar{o}^2,$$

c eine Konstante. Durch Differenzieren erhalten wir

$$f(b) = \frac{d}{db}\int_0^b f(x)\,dx = \frac{k}{2\sqrt{c}}\,\frac{1}{\sqrt{b}}$$

oder allgemein für jedes x:

$$i = f(x) = \text{const}\cdot\frac{1}{\sqrt{x}}.$$

Somit wird im Falle const = 1 der Verlauf der Intensität bei großer Öffnung des Kristalls durch die bekannte Kurve der Fig. 11 dargestellt.

Besondere Fehlerquellen. Soweit die Theorie. Ich komme nunmehr zur Betrachtung der der Methode anhaftenden spezifischen Fehlerquellen, aus denen sich die Justierungsforderungen und die Konstruktion eines Spektrographen ergibt. Die erste Frage ist natürlich die, ob der Kristall

nach seiner durch die Krümmung erfolgten Deformation überhaupt noch imstande ist, die auffallenden Strahlen nach der Braggschen Formel zu reflektieren. Durch die Biegung darf die Äquidistanz der Atomschichten nicht geändert werden. Nun zeigt aber bereits eine Arbeit von Cermak*, daß dies der Fall ist, solange die Elastizitätsgrenze des Materials nicht überschritten wird, was ja ohne weiteres einleuchtet.

Passendes Material für unsere Zwecke ist z. B. Glimmer, von dem man unschwer geeignete Spaltstücke erhalten kann. Außerdem läßt sich eine Beobachtung von J. J. Trillat** verwenden, daß die Molekülschichten von Fettsäuren beim Verdunsten aus einer Benzollösung sich parallel zu einer beliebig geformten Oberfläche orientieren.

Dagegen erleidet die Gitterkonstante bei der Verbiegung eine aus den Elastizitätskonstanten des Kristalls zu berechnende Verringerung, die allerdings nur bei absoluten Messungen in Betracht käme. Sie soll darum hier nicht weiter untersucht werden.

Viel wichtiger ist eine Gruppe von Fehlern, die durch mangelhafte Einhaltung der geometrischen Bedingungen zustande kommen. Wir setzen dabei zunächst photographische Registrierung voraus.

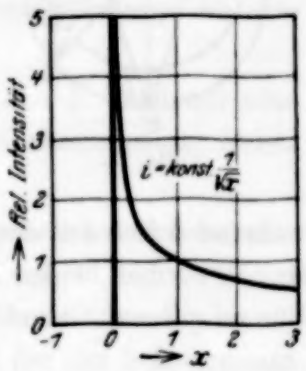


Fig. 11.

Nach obiger Ableitung ist der Film längs eines Kreises auszubreiten, der vom Kristall berührt wird. Den Linienort findet man als zweiten Schnittpunkt einer Sehne mit dem Bildkreis, die im Berührungspunkt B (vgl. Fig. 8) die Tangente unter dem Winkel φ schneidet. Dann erfolgt der zweite Schnitt ebenfalls unter dem Winkel φ. Dies hat zur Folge, daß für den Fall einer Parallelverschiebung des Kristalls um den Betrag a oder eine Abweichung des Films vom Bildkreise um den gleichen Betrag eine Linienverschiebung

$$d = a \operatorname{cotg} \varphi$$

eintritt, und zwar je im entgegengesetzten Sinne. Diese Fehlerquelle ist also für große Winkel gering, während sie für kleine Winkel stark anschwillt.

Weiter kommt in Frage eine Fokusdifferenz des Konkavkristalls gegenüber dem ausgebreiteten Film (Fig. 12).

---

* P. Cermak, Phys. ZS. **17**, 405, 1916.
** Jean J. Trillat, C. R. **188**, 555, 1929.

Wir bezeichnen dabei die Differenz zwischen Kristallradius und Filmhalterdurchmesser mit

$$\Delta = 2r - R.$$

Diese Differenz verursacht eine symmetrische Linienverbreiterung b, die für den nur theoretisch existierenden Grenzfall $\varphi = 90^0$ ersichtlich den Wert

$$b = \frac{\ddot{o}}{R} \Delta$$

annimmt. Zur Berechnung der Unschärfe bei anderen Winkeln benötigen wir noch die Kenntnis der Δ und R entsprechenden Größen δ und BL. Davon ist die letztere

$$BL = 2r \sin \varphi \sim R \sin \varphi,$$

Fig. 12.

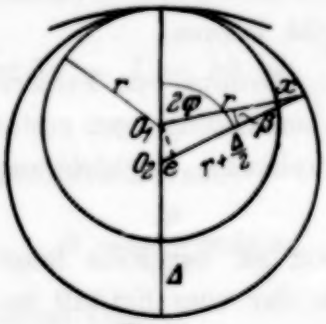


Fig. 13.

Fig. 14.

während δ sich auf dem Weg über die Hilfsgröße x berechnet, die den Abstand zwischen beiden Kreisen an einer bestimmten Stelle bezeichnen möge. Für sie gilt auf Grund von Fig. 13:

$$(r + x) \cos \beta = \left(r + \frac{\Delta}{2}\right) - e,$$

$$e = \frac{\Delta}{2} \cos 2\varphi,$$

$$\cos \beta \to 1,$$

falls es sich nur um kleine Fokusdifferenzen handelt. Es ist mithin

$$r + x = r + \frac{\Delta}{2} - \frac{\Delta}{2} \cos 2\varphi,$$

$$x = \frac{\Delta}{2} (1 - \cos 2\varphi).$$

Nun ist

$$\delta = \frac{x}{\sin \varphi}$$

wie aus Fig. 14 hervorgeht. Demgemäß gilt auf Grund der Proportion:

$$b \sin \varphi : \ddot{o} \sin \varphi = \delta : BL$$

auch

$$b = \frac{\ddot{o}}{R} \frac{x}{\sin^2 \varphi} = \frac{\ddot{o}}{R} \frac{\Delta}{2} \frac{1 - \cos 2\varphi}{\sin^2 \varphi}.$$

Durch eine kleine Umformung finden wir den Wert des letzten Bruches = 2, so daß für sämtliche Winkel eine durch die Fokusdifferenz verursachte *symmetrische* Linienverbreiterung

$$b = \frac{\ddot{o} \Delta}{R}$$

sich ergibt. Dies gibt beispielsweise für eine Öffnung $\ddot{o} = 10$ mm, $R = 200$ mm, $\Delta = 0{,}5$ mm eine Unschärfe $b = 0{,}025$ mm.

Diese symmetrische Linienverbreiterung erfordert bei der Ausmessung jedoch keine Korrektur, wenn es sich um eine relative Messung handelt, da sie bei allen Linien in gleicher Weise wirksam ist.

Störender ist der Einfluß der endlichen Schichtdicke d des Films. Diese bewirkt, worauf bereits A. P. Weber* hinweist, eine Verschiebung der in Frage kommenden Linienkante um den Betrag $d \operatorname{cotg} \varphi$, ist also winkelabhängig.

Dagegen hat das Eindringen der Strahlung in den Kristall nur eine Schwerpunktsverlagerung zur Folge, die bei einer Kantenmessung nichts zu sagen hat.

Schließlich sei noch auf die Bedeutung des *natürlichen* Intensitätsverlaufs einer Linie hingewiesen, der in einer Arbeit von R. D'heil** vor kurzem behandelt worden ist. Ihr zufolge wird eine Kantenmessung immer eine Differenz gegenüber einer Methode ergeben, bei der der Schwerpunkt einer Linie zu messen ist.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß nur zwei der Fehlerquellen winkelabhängig sind, und bei kleinen Winkeln beträchtliche Korrekturen verlangen, wenn über ein größeres Winkelgebiet hinweg gemessen wird und man hohe Genauigkeit anstrebt. Hat man dagegen in nächster Nähe der zu messenden Stelle eine Referenzlinie, so ist diese Fehlergruppe in ungefähr gleicher Weise wirksam und kann vernachlässigt werden, besonders bei großen Winkeln. Unter dieser Einschränkung dürfte die neue Methode mit den altbewährten auch hinsichtlich der Genauigkeit konkurrieren können.

---

* A. P. Weber, ZS. f. wiss. Photogr. **23**, 149, 1925.
** R. D'heil, Dissertation Bonn 1931.

Absolute Messungen sind mit ihr zwar theoretisch möglich, nach dem Gesagten aber nicht leicht, vor allem besteht heute kein Bedürfnis mehr danach, indem genügend intensive Linien aller Wellenlängen gemessen sind. Vielmehr ist für diesen Zweck selbstverständlich diejenige Methode am geeignetsten, die infolge geringster Fehlerquellen die genauesten Messungen ermöglicht, ob die Belichtungszeiten nun kurz oder lang sind.

Lichtstärke. Die Bedeutung der Methode des Konkavkristalls liegt vielmehr vor allem in ihrer allen anderen Methoden überlegenen *Lichtstärke*. Wenn die folgenden Betrachtungen zu deren Berechnung auch zum Teil altbekannt sind, so möchte ich die hierbei zu beachtenden Gesichtspunkte doch nochmals kurz zusammenstellen.

Je nach dem Zweck der Untersuchung legt man Wert auf Helligkeit nur *einer* Stelle des Spektrums, die in diesem Falle mit ruhendem Kristall aufgenommen werden kann. Ich möchte dies die Forderung nach *lokaler Helligkeit* nennen, die sich auch als „Intensität/Grad" ausdrücken läßt. Durch Multiplikation mit dem gleichzeitig abgebildeten Winkelbereich erhalten wir ein davon verschiedenes Maß der Lichtstärke, das vor allem bei Übersichtsaufnahmen von Bedeutung ist. Es sei *Gesamthelligkeit* genannt.

Das eine Linie erzeugende Strahlenbündel ist nach seiner Reflexion in der einen Richtung divergent, in der anderen bei ebenen Kristallen parallel bzw. bei einem Konkavkristall konvergent. Daraus folgt unmittelbar:

1. Sowohl die lokale wie auch die gesamte Helligkeit sind umgekehrt proportional der Entfernung Antikathode—photographische Schicht, ganz unabhängig von der Methode. (Die sich gleichzeitig ändernde Länge der Spektrallinien hat auf die Erkennbarkeit keinen Einfluß.)

2. Die beiden Helligkeiten sind ferner proportional der Breite des Kristallabschnittes, der gleichzeitig die Strahlen nach der Linie hin reflektiert. Dies ist bei ebenem Kristall das Produkt aus der Spaltweite bzw. dem doppelten Schneidenabstand und dem Kotangens des Reflexionswinkels, beim Konkavkristall dagegen die „lineare Öffnung".

3. Der gleichzeitig abgebildete Winkelbereich ist außer bei dem (konvex) „gekrümmten Kristall" identisch mit dem Winkel, unter dem die Strahlenquelle vom Perspektivitätszentrum aus bzw. von der Perspektivitätsachse aus erscheint. Diese wird bei ebenem Kristall durch den Spalt oder die Schneide dargestellt, beim Konkavkristall durch seinen Berührungspunkt mit dem Bildkreis, bei dem oben erwähnten „Vielkristall-

spektrographen" nach Kirkpatrick und DuMond in ähnlicher Weise durch die Schneide des mittelsten Kristalls. Bei der Methode des eingangs erwähnten (konvex) „gekrümmten Kristalls" dagegen existiert kein Perspektivitätszentrum, worin ja ihr Hauptnachteil besteht. Die Gesamthelligkeit ist trotzdem proportional dem Winkel, unter dem vom Spalt aus der Brennfleck erscheint, wie wohl nicht erst bewiesen zu werden braucht. Die lokale Helligkeit sinkt entsprechend der durch die Krümmung erzielten Vergrößerung des Spektralbereichs.

Wenn der Brennfleck ein Teil des Bildkreises ist, so ist der gleichzeitig abgebildete Winkelbereich nach dem Peripheriewinkelsatze der Geometrie unabhängig von der Stellung des Spektrographen, was für den erwähnten „Vielkristallspektrographen" nach Kirkpatrick und DuMond in gleicher Weise wie für die Konkavkristallmethode gilt.

Unter Berücksichtigung dieser drei wesentlichen Punkte lassen sich nun Formeln für die geometrische Lichtstärke einer röntgenspektroskopischen Apparatur aufstellen, deren Konstanten die Brennfleckeigenschaften und die Reflexionsfähigkeit des Kristalls enthalten. Es möge dabei bedeuten:

δ = Breite des reflektierenden Kristallabschnittes.

a = Abstand Brennfleck-photographische Schicht.

b = Abstand Brennfleck—Perspektivitätsachse, näherungsweise umgekehrt proportional dem betreffenden Gesichtswinkel.

Man findet:

1. Die *lokale* Helligkeit i beträgt

$$i = \text{const} \cdot \frac{\delta}{a} \cdot$$

2. Die *gesamte* Helligkeit I ist

$$I = \text{const} \cdot \frac{\delta}{a\,b} \cdot$$

Auf Grund der so gewonnenen Formeln seien die Helligkeiten der einzelnen Methoden einander zahlenmäßig gegenübergestellt, unter Annahme der gebräuchlichen Dimensionen für eine Entfernung von 200 mm zwischen Perspektivitätszentrum und photographischer Schicht, an deren Stelle bei den beiden fokussierenden Methoden 100 mm Bildkreisradius tritt. Die geometrisch begründete Linienbreite soll 0,05 mm betragen. Dies ist bei den Methoden mit ebenem Kristall, falls die photographische Schicht senkrecht zum Strahl steht, nach obigem bei einer reflektierenden Breite

von $0{,}05 \cdot \operatorname{cotg} \varphi$ mm der Fall, beim Vielkristall darf jeder einzelne Kristall wegen des schrägen Auffalls auf den Film nur auf einer Breite von 0,05 mm selbst reflektieren, für den Konkavkristall berechnet sich für diesen Fall die Breite zu etwa 6,8 mm. Der Reflexwinkel möge 30^0 betragen, der Strahlengang hat dann bei den beiden fokussierenden Methoden eine dem Durchmesser des Bildkreises gleiche Länge, indem er gleich $4\,r \cdot \sin 30^0 = 2\,r$ ist.

Tabelle 2.

Methode	δ	a	b	$i \cdot 10^{-3}$	$I \cdot 10^{-5}$
Spalt vor dem Kristall (Bragg-Moseley)	0,09	215	15	4,2	28
Spalt am Kristall (Schneide)	0,09	240	40	3,8	9,4
Spalt hinter dem Kristall (Lochkamera)	0,09	270	70	3,3	4,7
Vielkristall (aus 10 Einzelstücken) . . .	0,5	200	200	25	12,5
Konkavkristall	6,8	200	200	340	170

Hinsichtlich der Gesamthelligkeit steht also an erster Stelle unter den älteren Methoden die Braggsche und die damit verwandte Moseleysche Anordnung. Doch ist diese Helligkeit — bei gleicher Flächenbelastung der Antikathode — nicht mehr wesentlich über den eingesetzten Betrag zu steigern, indem der gleichzeitig abgebildete Winkelbereich durch die Kristalldimensionen nach oben begrenzt ist.

Im Gegensatz dazu läßt sich bei der Methode des Konkavkristalls wie auch des Vielkristalls die strahlende Fläche in weiten Grenzen noch steigern, was sowohl bei der Erregung von schlecht wärmeleitendem Material auf der Antikathode von besonderem Vorteil ist, wie auch bei Sekundärerregung.

Ionometrische Registrierung. Falls man bei der Methode des Konkavkristalls mit Ionisationskammer arbeiten will, so bestehen zwei Möglichkeiten: Entweder man setzt einen Spalt vor die Kammer oder benutzt eine solche ohne Spalt, in diesem Falle würde der Spalt vor die Röntgenröhre zu setzen sein. *Zwei* Spalte, wie bei ebenem Kristall, sind auf keinen Fall erforderlich. Daß die Achse der Ionisationskammer stets nach dem Berührungspunkt zwischen Kristall und Bildkreis zeigt, ist durch eine einfache Mechanik unschwer zu erreichen.

Beide Möglichkeiten zeigt die folgende Fig. 15.

Die geometrische Lichtstärke ist in beiden Fällen die gleiche, jedoch erlaubt Fall II die Ionisationskammer doppelt so lang zu machen, ohne daß die Strahlen die Wände der Kammer berühren.

Beschreibung eines Spektrographen nach der Konkavkristallmethode. Zum Beweise für die Richtigkeit des im vorhergehenden entwickelten Vorschlages wurde in der Werkstatt des Instituts ein nach diesen Prinzipien konstruierter Spektrograph für relative Messungen bei photographischer Registrierung gebaut, mit dem besonderen Zweck, späterhin für Übersichtsaufnahmen im Vakuum und für spektralanalytische Untersuchungen zu dienen. Doch wurde er bei den vorläufigen Aufnahmen nur in freier Luft benutzt. Er ermöglicht durch Schwenken im Strahlengang die Aufnahme der Reflexionswinkel von 15^0 bis 70^0 auf *einem* Film bei einem Bildkreis-Filmhalterradius von 95,1 mm, was mit einem wirksamen Abstand zwischen Projektionszentrum und Linie von 190,2 mm identisch ist.

Seine wesentlichen Bestandteile sind Filmhalter und Kristallträger. Um die Schicht des Films möglichst genau auf den Bildkreis bringen zu

Fig. 15.

können, wurde der Film nicht an die Innen-, sondern an die Außenseite einer passenden Zylinderfläche gepreßt. Dadurch wird ein langer Schlitz im Zylinder erforderlich, so daß letzterer genügend verstrebt sein muß, damit er sich bei der Bearbeitung auf der Drehbank nicht verzieht. Der Spektrograph erhielt darum die Form einer etwa 30 mm hohen Dose, die im Grundriß einen Kreissektor von 120^0 bildet. Boden und Deckel von je 3 mm Stärke werden durch zwei starke zangenförmige Träger, die den Strahlengang freilassen, gegeneinander abgestrebt und tragen in einer Nut beide Hälften des Filmhalters. Alle Teile sind aus Messing und miteinander verlötet. Erst nach dem Zusammenlöten wurde der Filmhalter geschlitzt und zum Schluß mit möglichster Sorgfalt abgedreht. Längs der Eintrittsöffnung für die Strahlung bewegt sich eine Schieberblende, die mit einem Stift in einen spiralähnlichen Schlitz der Grundplatte ragt (Fig. 16). Durch diese Führung wird erreicht, daß in jeder Stellung des Spektrographen nur der Kristall in einer Breite von höchstens 15 mm freigegeben wird, aber keine direkte Strahlung auf den Film gelangen kann.

Der Kristallträger besteht aus 3 mm starkem, rechtwinklig gebogenem Blech und wird am Boden der Dose festgeschraubt. Der auf einer Messingplatte von 20·30 mm² befestigte Kristall wird durch eine Schraube zum Anschlag an den verlängerten Filmhalter gebracht und dort festgehalten, wodurch eine einfache und genaue Justierung in den Bildkreis erreicht wird. Außerdem muß er noch um die horizontale Schraubenachse gedreht werden können, um so die Achse des zylindrischen Kristalls parallel zu der Achse des Filmhalters zu justieren. Dies geschieht mit zwei Schräubchen, die eine aus der Kristallunterlage herausragende Nase festklemmen. In Fig. 16

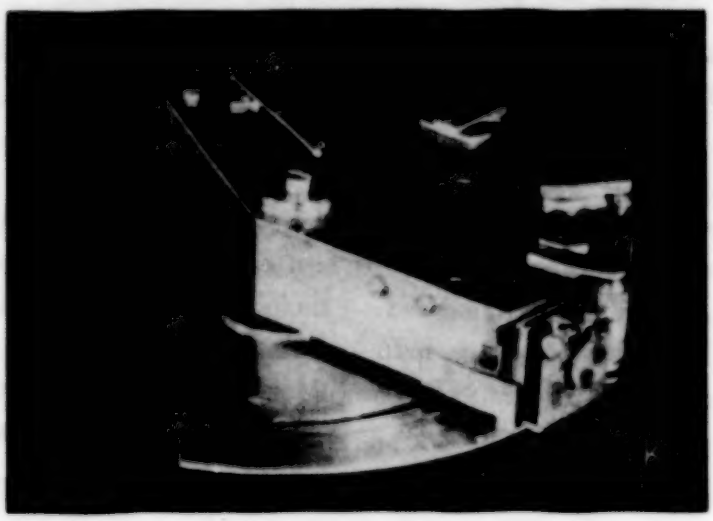


Fig. 16.

ist der Kristallträger mit K bezeichnet. Durch den links davon sichtbaren schrägen Schlitz gelangen die Strahlen von der Röhre her auf den Kristall.

Es erwies sich als zweckmäßig, die vom Kristall und seiner Unterlage ausgehende Streustrahlung nach Möglichkeit vom Film fernzuhalten, da sie sich schon bei mittlerer Härte der Röhre etwas unangenehm bemerkbar machte. Dieses Problem läßt sich nach Berg* lösen durch eine Schlitzblende, die jeweils nur die Teile des Films freigibt, die sich gerade im Glanzwinkel befinden.

In Anbetracht der bei dem hier beschriebenen Spektrographen großen Länge, die abgeschirmt werden sollte, kam als Blendenmaterial nur Blei-

* Ohne nähere Angaben zitiert bei: R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, S. 107. Berlin 1927.

gummi in Frage. Dieser besitzt bei 1 mm Stärke eine genügende Biegsamkeit, so daß die über den Film hinausragenden Enden über Rollen laufend aus dem Spektrographen herausgeführt werden können. Wird nun noch durch Verbinden dieser beiden Enden ein geschlossenes Band hergestellt, so ist auf einfachste Weise eine automatische Führung des Schlitzes möglich, indem das Band lediglich an einer Stelle des *außerhalb* verlaufenden Teiles festgehalten wird. Der Schlitz wandert dann, wie es erforderlich ist, mit doppelter Geschwindigkeit, aber gleichsinnig mit dem sich bewegenden Spektrographen.

In Fig. 17 sind die Enden des Gummistreifens auseinandergehakt, um den Blick auf den Filmhalter freizugeben. Außerdem ist dies notwendig, um den Film einlegen zu können.

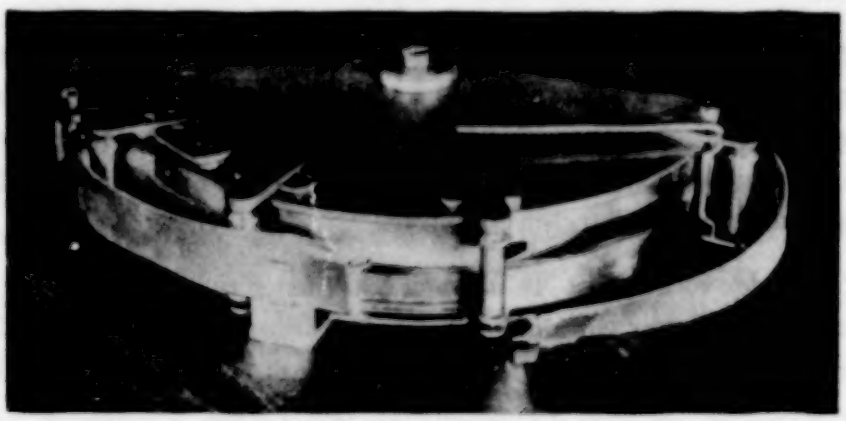


Fig. 17.

Der Film wird durch einen einseitig festgeschraubten Streifen aus 0,5 mm dickem Duraluminiumblech angedrückt, wenn dieser am anderen Ende durch einen Hebel *H* angezogen wird, der sich durch Reibung festklemmt. Diese Vorrichtung gewährleistet einerseits ein gutes, spannungsfreies Anliegen des Films, andererseits ein rasches und bequemes Auswechseln. Der Aluminiumstreifen ist in Fig. 17 weggelassen.

Die in Fig. 16 sichtbare Winkelteilung ist nur roh auf 30 Minuten und dient der Einstellung auf den ungefähren Reflexionswinkel.

Die übrige Versuchsanordnung. Die übrigen Teile der Apparatur stammen aus älteren Anordnungen und sind größtenteils vor kurzem von R. D'heil* beschrieben worden. Ich kann mich daher kurz fassen.

---

* l. c.

Der Spektrograph wird vor der Röhre durch Motorantrieb unter doppelter Schneckenübertragung geschwenkt, wenn man einen größeren Winkelbereich auf einmal abbilden will. Die Ionenröhre aus Messingguß wird durch eine Gaedesche Molekularpumpe in Verbindung mit einem Nadelventil auf das günstigste Hochvakuum gebracht. Die Ölpumpe evakuierte gleichzeitig eine 10 Liter-Glasflasche auf 2 mm, die dann statt ersterer für einige Stunden das Vorvakuum liefern konnte, wenn die Molekularpumpe erst einmal in Gang gebracht war.

Die Methode erfordert einen breiten Strahlenfächer, wenn alle Winkel zur Abbildung gelangen sollen, bei dieser Konstruktion von etwa 60^0. Das Fenster zum Austritt der Strahlung erhielt darum die Form eines $2 \cdot 40$ mm großen Schlitzes, der mit einer aufgekitteten Aluminiumfolie von 0,12 mm Dicke verschlossen wurde.

Die Hochspannung wurde durch ein kräftiges Induktorium geliefert. Der mit der Röhre in Serie liegende gasgefüllte Ventilgleichrichter ließ eine maximale Stromstärke von 5 mA zu, während die Röhre im allgemeinen mit einer Spitzenspannung von 40 bis 45 kV, durch 4 cm Spitzfunkenstrecke gemessen, noch ruhig arbeitete.

Die bei den vorläufigen Aufnahmen benutzten Kristalle. Vorläufig wurde als Konkavkristall nur Glimmer benutzt, der wegen seiner leichten Spaltbarkeit und großen Elastizität sich dazu vor allem eignet. Außerdem ist es nicht schwer, davon gute Exemplare zu bekommen.

Die im folgenden mit Kristall 1 bis 5 bezeichneten Spaltstücke stammen sämtlich von demselben größeren Stück, das lediglich nach dem Gesichtspunkt ausgesucht worden war, daß seine Oberfläche bei schräger Betrachtung die gespiegelten Gegenstände nicht verzerrte. Der gleichen Vorprüfung wurden auch die kleineren Spaltstücke unterworfen, ehe sie zu Aufnahmen verwandt wurden. Denn eine scharfe Linienabbildung läßt sich bei dieser Methode nur bei optisch einwandfreier Zylinderfläche des gebogenen Kristalls erwarten, die eine gute Ebenheit in ungespanntem Zustande voraussetzt. Die Zylinderfläche wurde hergestellt, indem die Stücke mit sehr wenig Klebstoff und nur an zwei Rändern so auf einer konkaven Zylinderlinse aus Glas befestigt wurden, daß sie durch die beim Kleben erhaltene Spannung sich zum mindesten über ein größeres Gebiet hin an die Linsenoberfläche anlegten. Diese primitive Methode versagte bei drei zu dünnen Spaltstücken, da sie durch ungleichmäßiges Aufkleben eine schwach gewellte Oberfläche bekamen. Dagegen führte sie bei den übrigen zwei von den

insgesamt fünf untersuchten Spaltstücken, die ungefähr 0,1 mm dick ausfielen, zum Ziele. Wenn auch nicht alle Teile der aufgeklebten Kristalle den Anforderungen entsprachen, so konnte man durch eine Anzahl Aufnahmen doch bei beiden brauchbare Bereiche finden.

Die Justierung. Es ist zum Zustandekommen scharfer Linien durchaus nicht erforderlich, daß der Brennfleck sich auf dem Bildkreis befindet. Vielmehr empfiehlt sich dies lediglich dadurch, daß dann die lokale Helligkeit am größten ist, und ein bestimmter Reflexionswinkel leicht eingestellt werden kann. Der Brennfleck wurde darum nur ungefähr auf die Peripherie des Kreises gebracht.

Bei der oben beschriebenen Konstruktion war nur der Kristall genauer zu justieren. Zunächst wurde durch Aufnahmen ohne Ausblendung der Randstrahlen eine brauchbare Stelle der Oberfläche ausgesucht. Verlief der Schwärzungsverlauf einer Linie ungefähr wie der nach obiger Ableitung theoretisch zu erwartende, so wurde durch Wegblenden der Randpartien auf Schärfe der Linien hingearbeitet, die bei den Kristallen 1 und 5 bei der berechneten Öffnung $\bar{o} = 8$ mm befriedigte. Da die Blenden eine Dicke von 0,8 mm besaßen, verminderte sich die reflektierende Fläche bei kleinen Reflexionswinkeln etwas, so daß die theoretische Linienbreite ungefähr konstant war. Zum Schluß wurden durch Drehen des Kristalls um eine horizontale Achse die Linien senkrecht zum Spektrum gestellt.

Die Aufnahmen. Die beigefügten Aufnahmen sollen nur zum Beweis dienen, daß die Methode des Konkavkristalls bei sehr geringen Belichtungszeiten schon intensive und zugleich scharfe Linien liefern kann. Aufgenommen wurde der Einfachheit halber die K-Serie des Kupfers, die auf der Antikathode erregt wurde. Das Negativmaterial war Agfa-Röntgenfilm, entwickelt mit Agfa-Röntgen-Rapidentwickler bei 18° C 4 Minuten lang.

Die Kupfer-$K\alpha$-Linie wird in dem 0,12 mm dicken Aluminiumblech der Fensterbedeckung bereits zu 75% absorbiert. Zur richtigen Beurteilung ist daher im folgenden nur ein Viertel der tatsächlichen Belichtungszeit eingesetzt. Die Betriebsspannung der Röhre betrug bei den Aufnahmen 40 bis 45 kV.

Zu Fig. 18. Aufgenommen mit dem nicht einwandfreien Kristall 2. Die Cu $K\alpha$-Linien zeigen eine zu starke Verbreiterung und erscheinen sogar nochmals.

Fig. 19. Cu $K\alpha_{12}$ in fünfter Ordnung. Kristall 1, 15 mA sec.

Fig. 24.

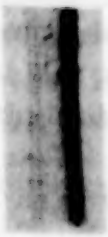


Fig. 18.
Vergr. 3 fach.

Fig. 19.
Vergr. 4,6 fach.

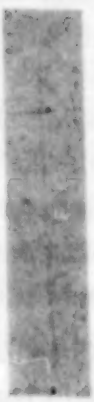


Fig. 20.
Vergr. 4,6 fach.

Fig. 21.

Fig. 22.

Vergr. 4,6 fach.

Fig. 23.
Vergr. 4,6 fach.

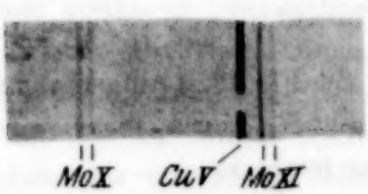


Fig. 25.
Vergr. 2,8 fach.

Fig. 20. Desgleichen, 1 mA sec mit Kristall 5. Beide Linien sind auf dem Original bereits deutlich sichtbar.

Fig. 21. Desgleichen, 30 mA sec mit Kristall 5. Die schwache Linie α_3 ist auf dem Original meßbar vorhanden.

Fig. 22. Die gleiche Aufnahme schwächer kopiert.

Fig. 23. Cu $K\alpha_{12}$ in elfter Ordnung. Kristall 5, Reflexionswinkel 58^0, 180 mA sec.

Fig. 24. Während die vorhergehenden Aufnahmen mit feststehendem Spektrographen geschahen, wurden hier durch Schwenkung die Winkel von 20 bis 60^0 in 19 mA min aufgenommen. Es erschienen die fünfte bis elfte Ordnung der K-Serie von Cu. Während die kräftigeren Linien in allen Ordnungen deutlich sichtbar sind, sind die schwachen α_3 und β_2 nur in der fünften Ordnung erschienen. Außerdem zeigen die verschiedenen Ordnungen einen scheinbar periodischen Wechsel der Intensität, die Maxima in der fünften, achten und elften Ordnung aufweist, Minima dagegen in der sechsten und neunten. Doch wurde diese Erscheinung vorläufig nicht weiter verfolgt.

Fig. 25 zeigt neben den (unterbrochenen) Cu-Linien der fünften Ordnung noch die zehnte und elfte Ordnung von Mo $K\alpha_{12}$, die mit 2 mA min/Grad belichtet wurden. Cu wurde später kurz hinzuexponiert.

Voraussichtliche Anwendungsgebiete. Wie bereits oben gesagt wurde, eignet sich die Methode des Konkavkristalls weniger zu absoluten als zu relativen Messungen. Hier aber dürfte sie wegen ihrer Lichtstärke auf vielen Gebieten große Vorteile gegenüber den älteren Methoden bieten, besonders in den Fällen, wo bisher die lange Dauer der Belichtungszeit die Hauptschwierigkeit darstellte. Es sei nur genannt: das Auffinden schwacher Linien und die Aufnahme von Absorptionsspektren*.

* Hier sei eine Bemerkung gestattet: A. Sandström berechnet in einer kürzlich erschienenen Arbeit (ZS. f. Phys. **65**, 632, 1930) nach der Formel für den Intensitätssprung an einer Absorptionskante

$$s = I_0 (e^{-\mu_1 d} - e^{-\mu_2 d})$$

die „günstigste Schichtdicke" für die photographische Aufnahme einer solchen Kante, wenn nämlich

$$\frac{s}{I_0} = (e^{-\mu_1 d} - e^{-\mu_2 d})$$

ein Maximum sei. Von dem so gewonnenen Werte für d nimmt er stillschweigend an, daß er die günstigste Schichtdicke überhaupt darstelle, und unterläßt es ganz, auf den Einfluß des Faktors I_0 einzugehen. In Wirklichkeit können die Kontraste durch größere Schichtdicken noch weiter gesteigert werden, ohne daß man dabei das günstigste Schwärzungsgebiet zu verlassen braucht, wenn nur die Primärintensität I_0 genügend hoch ist. Dies scheiterte bisher allerdings häufig an unerträglichen langen Belichtungszeiten.

Ein zweites Hauptanwendungsgebiet dürfte die Spektralanalyse darstellen. Bei der gewöhnlichen Emissionsanalyse wird es ermöglicht, die Flächenbelastung von nicht hitzebeständigem Material zu verringern, ebenso wird die große Vorteile bietende Sekundärerregung wesentlich erleichtert, während die quantitative Analyse mit Hilfe der Absorptionssprünge in vielen Fällen erst durch diese Abkürzung der Belichtungszeiten in das Gebiet der Wirtschaftlichkeit rückt.

Es ist wünschenswert, die Methode auch auf Kristalle kleinerer Gitterkonstante als Glimmer auszudehnen. An diesem Problem wird zurzeit gearbeitet, und ich hoffe, in Bälde darüber berichten zu können.

Zum Schluß erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Konen für die Bereitstellung der Mittel und sein reges Interesse an der Durchführung der Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ebenso danke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, deren Apparate ich zum Teil benutzen konnte.

Bonn, im Januar 1931.

Streuung von Röntgenstrahlen an Argon.

Von **G. Herzog** in Zürich.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Februar 1931.)

Es wird die Winkelabhängigkeit der an Argon gestreuten Röntgenstrahlung photographisch gemessen. Die Meßresultate bestätigen die von Waller und Hartree nach der Wellenmechanik errechneten Intensitäten und damit auch das dabei zugrunde gelegte Atommodell. Eine Arbeit von A. H. Compton wird diskutiert, sowie die Grenzen erörtert, welche für Rückschlüsse aus gemessenen Streuintensitäten auf die Elektrizitätsverteilung im streuenden Atom maßgebend sind.

Fallen Röntgenstrahlen auf Materie, so kann nach allen Richtungen gestreute Strahlung festgestellt werden. Schon Laue erkannte, daß die Winkelverteilung der Intensität dieser Sekundärstrahlung unter anderem auch von der Art oder dem Aufbau der einzelnen Streuindividuen (Atome, Moleküle) abhängt. Bei der raschen Entwicklung der Röntgenphysik, besonders in ihrer Anwendung auf die Untersuchung der Kristallstruktur, sah man bald, daß dieser Einfluß des einzelnen Atoms auf die gestreute Intensität von der Elektronenverteilung im Atom herrührt. Man konnte daher durch Messung der gestreuten Intensität umgekehrt Schlüsse auf die Elektronenverteilung ziehen. Untersuchungen in diesem Sinne wurden vor allem an *Kristallen* ausgeführt, wo die Streuzentren in einem regelmäßigen Gitter angeordnet sind. Seit den Arbeiten von Ehrenfest* und Debye** ist aber bekannt, daß man aus Zerstreuungsversuchen an amorphen Substanzen, speziell an *Gasen*, einen viel unmittelbareren Zusammenhang mit der Elektrizitätsverteilung feststellen könnte als bei den Kristallmessungen. Beide Meßmethoden, an Gasen sowie an Kristallen, haben ihre Vor- und Nachteile, doch ist die Messung an Gasen — sofern die experimentellen Schwierigkeiten überwunden werden können — vorzuziehen, wie die folgende Diskussion zeigt.

Die Intensität der von einem *Kristall* oder einem *Kristallpulver* gestreuten Röntgenstrahlung kommt aus der Summierung der Streuwellen zustande, die von den einzelnen Streuzentren ausgehen. Sie hängt von verschiedenen Faktoren ab, die in folgendem kurz erörtert werden sollen***.

1. Es ist zu berücksichtigen, wie viele Atome nach jeder Richtung an der Intensitätsbildung beteiligt sind. Das hängt von der Stärke der Absorption

* P. Ehrenfest, Proc. Amsterdam **17**, 1184, 1915.
** P. Debye, Phys. ZS. **28**, 135, 1927.
*** Siehe auch G. Herzog, Helv. Phys. Acta **2**, 169 u. 217, 1929.

der primären Strahlung im Kristall ab; man hat daher den Namen *Absorptionsfaktor* für diesen Einfluß eingeführt. Dieser Absorptionsfaktor hängt auch wesentlich von der Güte des Kristalls ab. Er wird verschieden, je nachdem der Kristall ideale oder Mosaikstruktur besitzt. Der Fall des idealen Kristalls, bei dem über das ganze Kristallstück die vollständig regelmäßige Atomanordnung vorhanden ist, wird von der Natur nie erfüllt. Andererseits ändert der Aufbau und die Größe der Mikrokristalle, aus denen der Gesamtkristall bei der Mosaikstruktur aufgebaut ist, von einem untersuchten Exemplar zum anderen. Man hilft sich gegen diese Unsicherheit einigermaßen, indem man die Kristalle künstlich zerkleinert und Pulveraufnahmen herstellt. Will man alle diese besprochenen Einflüsse berücksichtigen, so hat man einen „effektiven" Absorptionskoeffizienten experimentell zu ermitteln, der dann bei der Berechnung der gestreuten Röntgenintensitäten eine wesentliche Rolle spielt. Aus diesen kurzen Andeutungen sieht man schon, daß hier eine bedeutende Schwierigkeit bei der Auswertung der gemessenen Streuintensitäten auftritt.

2. In den Kristallen befinden sich die Atome nicht in Ruhe. Sie schwingen vielmehr um mittlere Gleichgewichtslagen. Dadurch ändern sich die Lagebeziehungen benachbarter Streuzentren dauernd und damit auch die Phasendifferenzen der Streuwellen, die z. B. von zwei benachbarten Atomen ausgehen. Diese Wärmebewegung der Atome setzt unter sonst gleichen Bedingungen die gestreute Intensität mit wachsender Kristalltemperatur herab. Ein Maß hierfür bietet der *Temperaturfaktor*, dessen Größe theoretisch von Debye* und Waller** berechnet wurde. Mit der theoretischen Berechnung des Temperaturfaktors — die übrigens nur für reguläre Kristalle ausgeführt ist — kann man aber erst dann etwas anfangen, wenn die sogenannte charakteristische Temperatur des Kristalls bekannt ist. Diese Größe spielt bei der Debyeschen Berechnung der spezifischen Wärme eine Rolle. Die Kenntnis oder besser Unkenntnis der charakteristischen Temperatur bedeutet eine zweite Schwierigkeit beim Rückschluß von an Kristallen gemessenen Streuintensitäten auf die Elektronenverteilung im streuenden Atom.

3. Schließlich hängt die gestreute Intensität von der Elektrizitätsverteilung im einzelnen streuenden Atom ab. Man spricht vom *Atomformfaktor* oder auch *Streufaktor* des freien Atoms. Seine Größe soll ausführlicher erklärt werden, da der Streufaktor in den folgenden Ausführungen

---

* P. Debye, Ann. d. Phys. **43**, 49, 1914.
** I. Waller, ZS. f. Phys. **17**, 398, 1923.

eine wesentliche Rolle spielen wird. Betrachtet man ein freies Elektron, so wird es unter der Einwirkung einer unpolarisierten Röntgenwelle in Schwingungen versetzt und sendet seinerseits Strahlung aus, deren Intensität J_e von Thomson* angegeben wurde. Es ist

$$J_e(\vartheta) = J_0 \frac{e^4 (1 + \cos^2 \vartheta)}{2 R^2 m^2 c^4}. \tag{1}$$

Darin bedeuten e und m die Ladung und Masse des Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit, ϑ den Winkel zwischen primärer und gestreuter Strahlung, R den Abstand des Aufpunktes und J_0 die Intensität des Primärstrahls.

Sind im streuenden Atom mehrere Elektronen vorhanden, so sendet jedes eine Streuwelle aus, die, klassisch gerechnet, die gleiche Frequenz wie die Primärwelle hat. Die Teilstreuwellen sind also kohärent. Man erhält somit die Amplitude der Gesamtstreuwelle, indem man die Amplituden der Streuwellen der einzelnen Elektronen mit Berücksichtigung ihrer richtigen Phase addiert. Die Streuintensität ist das Quadrat dieser Totalamplitude. Es wurden früher verschiedene Atommodelle angenommen und aus ihnen die Streuintensität als Funktion des Streuwinkels errechnet. Alle diese Modelle, welche die Elektronen in bestimmten festen Abständen vom Kern festlegten, führten zu Intensitätskurven mit Maxima und Minima, wie sie experimentell nicht gefunden werden. Das Experiment zeigt vielmehr eine monoton verlaufende Intensitätskurve in Funktion des Streuwinkels**.

Einen solchen Kurvenverlauf kann man nun auch theoretisch erhalten, wenn man die negative Elektrizität im Atom kontinuierlich verteilt annimmt, wie sich das in der Wellenmechanik von selbst ergibt. Das Atom sei kugelsymmetrisch vorausgesetzt. Die Elektrizitätsmenge, die sich auf der Kugelschale zwischen den Abständen r und $r + dr$ vom Kern befinde, sei $u(r)dr$. Ist die Elektrizitätsdichte pro Volumeneinheit $\varepsilon(r)$, so ist also

$$u(r)\,dr = 4\pi r^2 \varepsilon(r)\,dr. \tag{2}$$

Als Einheit der Elektrizitätsmenge wird im folgenden stets die Ladung des Elektrons verwendet. Bezeichnet man

$$x = 4\pi \frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$$

(λ = Wellenlänge der Primärstrahlung), so wird die vom Atom gestreute Intensität J im Verhältnis zur klassischen Streuintensität Gleichung (1):

$$\frac{J}{J_e} = F^2(x). \tag{3}$$

* J. J. Thomson, Conduction through Gases, S. 325.

** C. S. Barrett, Phys. Rev. **32**, 22, 1928; P. Scherrer u. A. Stäger, Helv. Phys. Acta **1**, 518, 1928.

Die Größe $F(x)$ wird Atomformfaktor oder Streufaktor genannt, weil sie nur von der Elektrizitätsverteilung in *einem* Atom abhängt. Der Streufaktor ist die vom Atom ausgesandte sekundäre Streuamplitude. Man kann diese Amplitude nach den gleichen Überlegungen berechnen, wie dies oben für einzelne punktförmige Elektronen angeführt wurde; nur hat man, statt über die Streuwellen der Einzelelektronen zu summieren, für das ganze Atom das Integral über die Streuwellen zu bilden, die von den einzelnen Volumenelementen mit der Ladungsdichte $\varepsilon(r)$ ausgehen. Man findet so für den Atomformfaktor:

$$F(x) = \int_0^\infty u(r) \frac{\sin(xr)}{xr} dr. \tag{4}$$

Es ist wesentlich, festzustellen, daß F nur vom Verhältnis $\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$ abhängt.

Die Gleichung (4) läßt sich nach dem Fourierschen Satz so umkehren, daß man bei bekanntem Strukturfaktor $F(x)$ die Dichteverteilung rückwärts berechnen kann. Es ist

$$u(r) = \frac{2}{\pi} r \int_0^\infty x \cdot F(x) \sin(xr)\, dx. \tag{5}$$

Da der Strukturfaktor aus den gemessenen Streuintensitäten berechenbar ist, besteht mit Gleichung (5) direkt die Möglichkeit, die Elektrizitätsverteilung im Einzelatom zu ermitteln. Dabei müssen aber die beiden erstbesprochenen Einflüsse, der Absorptions- und der Temperaturfaktor bekannt sein und in der Rechnung berücksichtigt werden.

Wesentlich direkter kommt man zur Elektrizitätsverteilung aus *Streuintensitätsmessungen an Gasen*. Hier sind die Atome frei gegeneinander beweglich, so daß bei Beobachtungen über längere Zeiten (die ja praktisch immer vorhanden sind) jeder Einfluß der gegenseitigen Lage der Streuzentren verschwindet, sofern die Dichte nicht besonders hoch ist. Die im Experiment meßbare Streuintensität hängt also nur vom Bau des einzelnen streuenden Teilchens ab, so daß natürlich Rückschlüsse aus der Streuintensität auf den Atomaufbau wesentlich unmittelbarer und sicherer als bei Messungen an Kristallen sind.

Die Schwierigkeit bei den Messungen an Gasen ist rein experimenteller Natur. Sie betrifft die Größe der gestreuten Intensität. Nach Messungen von Barkla* gilt für leichte Elemente der Satz, daß die totale von der

* W. Barkla, Phil. Mag. **22**, 396, 1911.

Volumeneinheit gestreute Energie σ im Verhältnis zur Dichte ϱ des streuenden Mediums konstant ist; es ist nämlich $\sigma/\varrho = 0{,}2$ unabhängig von der Streusubstanz. Anders ausgedrückt, ist die gestreute Energie proportional der Dichte. Gase haben bei Normaldruck eine etwa tausendmal kleinere Dichte als feste Körper, so daß auch die gestreute Energie tausendmal kleiner wird. Die Schwierigkeit liegt in der Messung dieser bedeutend kleineren Streuintensitäten. Man kann jedoch sagen, daß sie heute überwunden ist*.

Vom theoretischen Standpunkt aus wird die Berechnung der Streuintensität von Gasatomen komplizierter als von Atomen, die im Kristall eingebaut sind. Es tritt nämlich neben der bisher bei Kristallen allein betrachteten *kohärenten* Strahlung auch eine *inkohärente* Streuintensität auf. Man versteht das am leichtesten aus dem Analogon mit einem freien Elektron. Nach der klassischen Theorie sendet ein freies ruhendes Elektron unter dem Einfluß der Röntgenwelle eine Streuwelle gleicher Wellenlänge aus mit der früher angegebenen Winkel-Intensitätsabhängigkeit [Gleichung (1)]. Nach der Quantenmechanik tritt der Comptoneffekt auf, d. h. die sekundäre Welle hat je nach dem Streuwinkel eine gegenüber der primären Wellenlänge λ verschobene Wellenlänge λ'. Den Zusammenhang zwischen λ und λ' oder den Frequenzen ν und ν' findet man aus der bekannten Stoßbetrachtung zwischen dem einfallenden Energiequant $h\nu$ und dem Elektron, wobei Energie- und Impulssatz gewahrt bleiben.

Etwas Ähnliches geschieht mit dem im Atom gebundenen Elektron. Das einfallende Quant $h\nu$ versucht das Atom vom Energieanfangszustand E_n in einen höheren Energiezustand zu bringen, d. h. nach der Bohrschen Vorstellung das Elektron in eine höhere Bahn zu heben. Die Bahnen (diskrete Energieeigenwerte) sind aber bereits durch die anderen Elektronen besetzt und es besteht nur die Möglichkeit, das Elektron ganz loszureißen, oder anders ausgedrückt, das Atom in den Bereich der kontinuierlichen Eigenwerte E_m der Energie zu bringen. Diese Endenergiewerte beziehen sich natürlich wieder auf das ganze Atom, d. h. das positive Ion plus das freie Elektron; die Endenergien füllen ein kontinuierliches Spektrum aus, das durch die verschiedenen Geschwindigkeiten des austretenden Elektrons gegeben ist. Die Energiezunahme $E_m - E_n$ wird dem einfallenden Lichtquant entzogen, so daß sich dessen Frequenz um den Betrag $\Delta\nu = \dfrac{E_m - E_n}{h}$

* Hier sind auch die Arbeiten von P. Debye und seinen Schülern zu erwähnen, in denen aus Streuversuchen an Dämpfen die Lagen der Atome im Molekül bestimmt werden.

vermindert. Diese Frequenzänderung bedingt eine Änderung der gestreuten Wellenlänge gegenüber der Primärwellenlänge; man spricht vom *inkohärenten* Teil der Streuintensität. Bleibt aber beim Streuvorgang das Atom in seinem anfänglichen Energiezustand, so wird natürlich auch die Frequenz des gestreuten Lichtes nicht geändert und man erhält den *kohärenten* Anteil der Streustrahlung. Man kann leicht einsehen, daß der inkohärente Teil um so mehr überwiegen wird, je kleiner die Bindungsenergie der Elektronen wird, oder auch: die inkohärente Streuintensität wächst im Verhältnis zur kohärenten mit abnehmender Atomnummer der Streusubstanz.

Bei der Zerstreuung an Kristallen können zu den Intensitätsmaxima nur diejenigen Wellenlängen beitragen, die dem Braggschen Reflexionsgesetz $n\lambda = 2d \sin \vartheta/2$ genügen (n = Ordnung der Reflexion, d = Gitterkonstante des Kristalls). Der inkohärente Streuanteil beteiligt sich also hier nicht an der Gesamtintensität; man kann auch sagen, daß der Kristall selbst als Monochromator wirkt. Aus diesem Grunde behält auch die rein klassisch, d. h. *kohärent* gerechnete Streuintensität Gleichung (3) ihre Richtigkeit.

Die Grundlage der quantitativen Berechnung der *totalen* Streuintensität von freien Atomen wurde von Kramers und Heisenberg* für optische Wellenlängen gegeben. Sie haben eine Formel ausgerechnet, nach der man das Atom bezüglich der Streuung durch Dipole ersetzen kann; für diese Dipole hat man klassisch die Streuung zu rechnen und findet so die Summe aus kohärenter und inkohärenter Streuung. Wentzel** berechnete damit nach einer verallgemeinerten Formel zunächst die Streuung an einem schwach gebundenen Elektron und fand, daß unabhängig vom Streuwinkel die Summe aus kohärenter und inkohärenter Strahlung, d. h. die totale Streuintensität, gleich derjenigen ist, die sich aus der klassischen Thomsonschen Gleichung (1) ergibt. Die inkohärente Strahlung erstreckt sich über einen kontinuierlichen Wellenlängenbereich. Wentzel konnte zeigen, daß der Schwerpunkt dieser Verteilung an der Stelle der gewöhnlichen Comptonschen verschobenen Linie liegt. Für ein Atom mit mehreren Elektronen findet Wentzel*** diese Resultate bestätigt, und zwar in dem Sinne, daß für jedes Elektron einzeln die totale Streuung den klassischen Wert ergibt. Beträgt also für das n-te Elektron die Streu*amplitude* für den kohärenten Anteil (im Ver-

* H. A. Kramers u. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1926.
** G. Wentzel, ebenda **43**, 1, 1927.
*** G. Wentzel, ebenda **43**, 779, 1927.

hältnis zu derjenigen eines punktförmigen Elektrons) F_n, so findet man für die inkohärente Streuintensität dieses Elektrons im Verhältnis zur Thomsonschen:

$$\frac{J_{\text{inkoh.}}}{J_e} = 1 - \frac{J_{\text{koh.}}}{J_e} = 1 - F_n^2. \tag{6}$$

Dabei berechnet sich F_n nach Gleichung (4), wenn man dort für u die Elektrizitätsverteilung u_n einsetzt, welche dem n-ten Elektron entspricht.

Sind Z Elektronen im Atom, so wird die gesamte kohärente Streuintensität als Quadrat der *Summe der Einzelamplituden* erhalten; es ist also

$$\frac{J_{\text{koh.}}}{J_e} = \left[\sum_{n=1}^{Z} F_n\right]^2. \tag{7}$$

Für den inkohärenten Anteil sind jedoch die *Intensitäten* der Streuwellen der Z Elektronen zu addieren, das ist

$$\frac{J_{\text{inkoh.}}}{J_e} = \sum_{n=1}^{Z}(1 - F_n^2) = Z - \sum_{n=1}^{Z}(F_n^2). \tag{8}$$

Für die totale Streuintensität ergibt sich also:

$$\frac{J_{\text{tot.}}}{J_e} = (\sum_n F_n)^2 + Z - \sum_n (F_n^2). \tag{9}$$

Unabhängig von Wentzel stellte Waller† eine auch für Röntgenstrahlen gültige Streuformel auf, die eine konsequente Verallgemeinerung der Kramers-Heisenbergschen Formel darstellt. Mit Anwendung dieser Formel haben Waller und Hartree†† die totale Streuung für das Argonatom berechnet. Ihr Resultat unterscheidet sich von Gleichung (9) durch einen negativen Summanden, der wegen des Pauliverbots für das Mehrelektronenproblem entsteht. Auf Grund der Elektrizitätsverteilung im Argonatom, die nach der Hartreeschen Methode††† des „self-consistent field" gewonnen war, konnten Waller und Hartree die totale Streustrahlung ermitteln. Die Resultate dieser Berechnung werden später eingehend erörtert werden.

Nach der Wellenmechanik kann man eine Größe $\psi\psi^*$ berechnen, wo ψ die Eigenfunktionen der Schrödingergleichung bedeutet. Über die physikalische Bedeutung dieser Funktion bestehen zwei Auffassungen. Die ältere, von Schrödinger selbst stammende, deutet $\psi\psi^*$ als die

† I. Waller, Nature **120**, 155, 1927; Phil. Mag. **4**, 1228, 1927; ZS. f. Phys. **51**, 213, 1928.

†† I. Waller u. D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 119, 1928.

††† D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 89 u. 111, 1928.

Elektrizitätsdichte im Atom, also als die Größe $\varepsilon(r)$ von Gleichung (2). Man verzichtet damit auf den Begriff des punktförmigen Elektrons und hat sich die gesamte negative Elektrizität über das Atominnere kontinuierlich verteilt vorzustellen. Daneben kann man aber mit Born auch der Auffassung sein, daß das Elektron ein unteilbares Korpuskel bleibt und $\psi\psi^*$ die Wahrscheinlichkeit bedeutet, alle Elektronen an ganz bestimmten Stellen des Atoms anzutreffen. In einer kürzlich erschienenen Arbeit kommt nun Compton† zu dem Schluß, daß man auf Grund der Streumessungen von Röntgenstrahlen an Gasen eine Entscheidung zwischen den beiden Ansichten treffen kann, und zwar zugunsten der Bornschen Auffassung, also der Wahrscheinlichkeitsverteilung im Atom. Diese Entscheidungsmöglichkeit erscheint so wichtig, daß es angebracht ist, auf die Argumente der erwähnten Arbeit näher einzugehen.

Der Rechnung von Compton liegt folgendes Bild des Atoms zugrunde: Könnte man in einem bestimmten Zeitpunkt eine „Momentaufnahme" des Atoms machen, so würden sich alle Elektronen an bestimmten Orten des Atoms befinden. Für eine solche Elektronenkonstellation wird die nach einer Richtung gestreute Gesamtamplitude gerechnet, indem die Amplituden der Streuwellen der einzelnen Elektronen addiert werden. Das Quadrat der Gesamtamplitude ergibt für diese feste Anordnung die gestreute Intensität, die im wesentlichen nur von den gegenseitigen Abständen s_{nm} von je zwei Elektronen abhängt. Es handelt sich nun darum, den Mittelwert zu berechnen über alle möglichen Elektronenkonfigurationen. Dabei ist eine Annahme nötig über die Wahrscheinlichkeit, mit der eine Elektronenkonfiguration auftritt. Nach Comptons Ansicht soll für jedes einzelne Elektron jede Lage auf einer Kugelfläche um den Atomkern gleich wahrscheinlich sein. Es wird also die vorher berechnete Intensität so gemittelt, daß sich jedes Elektron einzeln irgendwo auf seiner Kugel aufhält; dabei ändern die Abstände s_{nm} nicht nur die Richtung, sondern auch die Größe. (Würde man dagegen die anfängliche Elektronenanordnung als starres Ganzes um den Kern drehen, so ergäbe sich eine andere Mittelung als bei Compton, da die s_{nm} ihrer Größe nach fest bleiben würden.) Man kommt so zu einer ausgestrahlten Intensität, die nur noch von den Radien r_n der Kugelschalen abhängt, welche von den einzelnen Elektronen beschrieben werden. Der nächste Schritt der Rechnung besteht darin, daß eine Wahrscheinlichkeitsfunktion für das Vorhandensein der r_n eingeführt wird. Dabei werden die einzelnen Elektronen als unabhängig betrachtet. Man

† A. H. Compton, Phys. Rev. **35**, 925, 1930 und The technol. Rev. Massachusetts Inst. **33**, 19, 1930.

setzt also für jedes Elektron n die Wahrscheinlichkeit $u_n(r)$ an. Die Gesamtwahrscheinlichkeit dafür, daß sich jedes Elektron auf einer bestimmten Kugeloberfläche befindet, ist damit das Produkt $u_1 \cdot u_2 \cdot u_3 \cdots u_n \cdots u_z$. Dieses ist eine für viele Zwecke vernünftige Annäherung. Compton führt nun statt dieser verschiedenen Verteilungsfunktionen $u_n(r)$ eine mittlere $\bar{u}(r)$ ein, die für alle einzelnen Elektronen gleich gilt. Dieses Vorgehen entspricht einer sehr schlechten Annäherung an die Wirklichkeit und bedingt einen großen Fehler, weil die $u_n(r)$ sehr verschieden sind. Multipliziert man die früher berechnete Streuintensität mit dieser Verteilungswahrscheinlichkeit $\bar{u}(r)$ und integriert über alle möglichen r-Werte, so findet man schließlich die im Mittel vom Atom gestreute Intensität. Es wird

$$\frac{J}{J_e} = Z + (Z^2 - Z)\,\bar{F}^2. \tag{10}$$

$\bar{F}$ ist der Strukturfaktor, gerechnet für die mittlere Elektronenverteilung $\bar{u}(r)$, also

$$\bar{F}(x) = \int_0^\infty \bar{u}(r)\,\frac{\sin(xr)}{xr}\,dr.$$

Compton vergleicht sein Resultat mit der von Wentzel gerechneten totalen Streuintensität Gleichung (9). Wollte man die beiden Gleichungen (10) und (9) zur Übereinstimmung bringen, so müßten zwei Bedingungen erfüllt sein. Es müßte gelten:

$$\text{a)} \quad \frac{J_{\text{koh.}}}{J_e} = \left(\sum_{n=1}^{Z} F_n\right)^2 \equiv Z^2\bar{F}^2 \quad \text{oder} \quad \bar{F} = \frac{\sum_{n=1}^{Z} F_n}{Z}. \tag{11a}$$

Diese Gleichung drückt einfach die oben gemachte Annahme aus, daß $\bar{F}$ die mittlere Streuamplitude pro Elektron ist.

$$\left.\begin{aligned} &\text{b)} \quad \frac{J_{\text{inkoh.}}}{J_e} = Z - \sum_{n=1}^{Z}(F_n^2) \equiv Z - Z\bar{F}^2 \\ &\text{oder} \\ &\bar{F}^2 = \frac{1}{Z}\sum_{n=1}^{Z}(F_n^2). \end{aligned}\right\} \tag{11b}$$

Nur wenn alle F_n einem $\bar{F}$ gleich sind, ist Gleichung (11 b) erfüllt. Es bedeutet diese Annahme dasselbe, was die Einführung der mittleren Verteilungsfunktion $\bar{u}(r)$ anstatt der einzelnen $u_n(r)$ war. Einzig unter diesen Voraussetzungen besteht Übereinstimmung der von Compton klassisch berechneten Intensitätsformel mit der wellenmechanischen von Wentzel bzw. Waller.

Faßt man dagegen $\varepsilon(r)$ als die kontinuierliche Ladungsdichte im Atom auf und rechnet für jedes Volumenelement die klassische Streuung, die es aussenden würde, wenn es unabhängig schwingen könnte, so würde sich — wie früher gezeigt — ergeben:

$$\frac{J}{J_e} = Z^2 F^2. \tag{12}$$

Dieser Ausdruck stimmt nur mit dem kohärenten Anteil der wellenmechanischen Formel überein.

Daraus, daß im Vergleich zur wellenmechanischen Berechnung Gleichung (10) den kohärenten plus den inkohärenten Teil der Streustrahlung gibt, während Gleichung (12) nur den kohärenten Teil darstellt und man ja bei den Experimenten tatsächlich die Summe beobachtet, glaubt Compton schließen zu können, daß die Annahmen, die zu Gleichung (10) führten, richtig sein müssen und nicht diejenigen der Gleichung (12). Es wäre also damit zugunsten der Bornschen Auffassung von $\psi\psi^*$ entschieden.

Es ist klar, daß diese Überlegungen von Compton für eine Entscheidung zwischen den beiden Auffassungen der Funktion nicht stichhaltig sind. Das einzige, was daraus hervorgeht, ist folgendes:

Man kann unter der Annahme punktförmiger Elektronen mit Hilfe der klassischen Rechnungsweise zu einer Streuformel kommen, die im Aufbau Ähnlichkeit hat mit der wellenmechanisch unter Zugrundelegung der Schrödingerschen Dichteverteilung gerechneten Formel.

Wenn man natürlich mit der Schrödingerschen Dichteverteilung klassisch rechnet, so erhält man ein Resultat, welches nur dem kohärenten Teil der richtig wellenmechanisch durchgeführten Rechnung entspricht. Es ist auch gar nicht einzusehen, wie bei klassischer Rechnung, in welcher kein Dopplereffekt berücksichtigt wird, die der inkohärenten Strahlung entsprechende Frequenzänderung zustande kommen soll. Aus dem Resultat dieser nicht erlaubten Rechnungsweise kann man natürlich nicht schließen, ob die Bornsche Auffassung zu Recht besteht oder nicht.

Hingegen könnte man sich fragen, ob die Comptonsche Formel eine genügende *Annäherung* an die exakte Rechnung im Sinne einer praktisch verwendbaren Rechenregel bedeutet, um sie bei der Auswertung von Intensitätsmessungen in bezug auf die Ladungsverteilung im Atom zu verwenden. Hierauf soll später eingegangen werden.

Im folgenden werden die Versuchsanordnung und die experimentellen Ergebnisse mitgeteilt. Damit im Zusammenhang erfolgt ein Vergleich und eine Diskussion der theoretischen Formeln.

Methode. Entgegen einer früheren Methode*, auf deren experimentelle Weiterführung in einer späteren Arbeit eingegangen werden soll, wurde hier eine neue Anordnung verwendet. Die Kamera Fig. 1 und 1a besteht

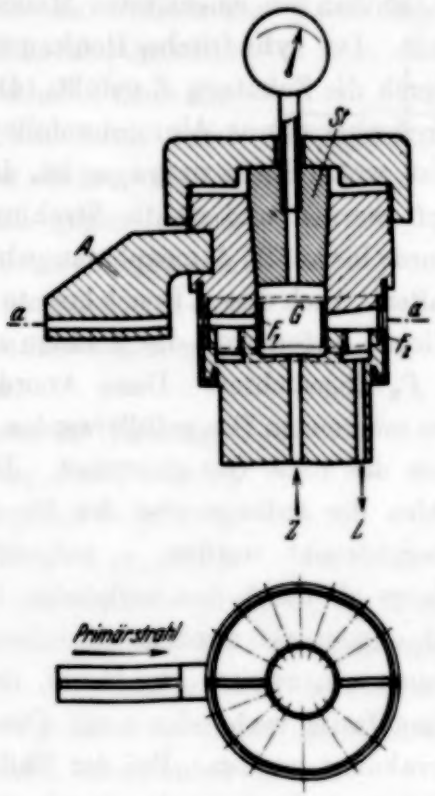


Fig. 1.

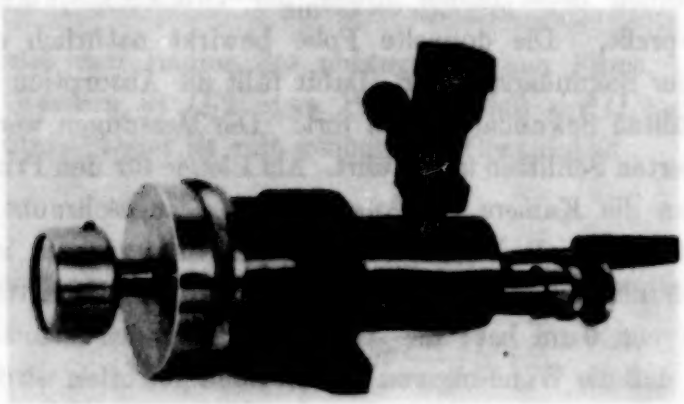


Fig. 1a.

aus einem zylindrischen Messingstück von 5 cm Durchmesser mit einer axialen Bohrung von 2 cm Durchmesser. In die 1,5 cm dicke Wandung sind genau radiale Schlitze von 0,8 mm Breite und 3 mm Höhe unter be-

* G. Herzog, Helv. Phys. Acta **2**, 169 u. 217, 1929.

stimmten Winkeln gefräst, welche die Ausblendung für die Streustrahlung bilden. Die Kamera wird auf der offenen Stirnseite durch einen Stahlschliff *St* geschlossen, der mit einer Überwurfmutter angepreßt wird. Der Schliff ist durchbohrt, so daß ein eingelötetes Manometer den Gasdruck im Innern erkennen läßt. Der zylindrische Hohlraum *G* wird mit dem zu untersuchenden Gas durch die Zuleitung *Z* gefüllt. Der Raum wird gegen die Schlitze innen durch eine dünne Aluminiumfolie F_1 abgedichtet, die mit Picein angekittet ist, wobei Sorge zu tragen ist, daß die Schlitze nicht mit dem Kitt verstopft werden und so die Strahlung schwächen. Der Gasdruck im Innern wurde bis auf 26 Atmosphären gebracht, um genügende Streuintensität zu erhalten. Auch diesen Druck konnte eine 0,03 mm starke Al-Folie abdichten. Gegen außen sind die Schlitze nochmals durch eine 0,02 mm starke Folie F_2 abgedichtet. Diese Anordnung hat folgenden Zweck: Soll die Kamera mit reinem Gas gefüllt werden, so muß sie zunächst evakuiert werden, bevor das reine Gas einströmt. Dabei würde nun die innere Folie beim Fehlen der äußeren von der Messingwand durch den äußeren Luftdruck weggedrückt werden. Aufgekittete Folien halten nämlich nur dicht, solange sie durch den wirkenden Druck an die Wand, an die sie gekittet sind, angedrückt werden. Zwischen beiden Folien entsteht um den Druckraum ein zweiter Hohlraum, da alle Schlitze miteinander durch eine Ringöffnung verbunden sind. Dieser Außenraum kann durch die Leitung *L* evakuiert werden. Bei der Füllung der Kamera ist nur dafür zu sorgen, daß im Außenraum der Druck stets kleiner als innen ist, dann werden beide Folien infolge der Druckbeanspruchung an die Wände angepreßt. Die doppelte Folie bewirkt natürlich eine größere Absorption der Sekundärstrahlen. Dafür fällt die Absorption in den sonst mit Gas gefüllten Sekundärblenden fort. Die Messungen werden alle bei völlig evakuierten Schlitzen ausgeführt. Als Blende für den Primärstrahleneintritt ist an die Kamera ein Ansatzstück *A* angeschraubt. In dieses Stück und seine radiale Verlängerung in der Kamerawand ist ein 1 mm breiter und 3 mm hoher Schlitz gefräst, so daß die Eintrittsblende eine Gesamtlänge von 6 cm hat; die Austrittsöffnung des Primärstrahles ist so bemessen, daß die Wandung von diesem nicht getroffen wird. Die ganze Kamera ist zweiteilig: in einen Teil sind mit einer Einspannung auf dem Teilkopf der Fräsmaschine alle Schlitze und die Blende gefräst; der andere Teil enthält die Zuleitungen und dient als Deckel für die Schlitze. Durch diese Konstruktion ist möglichst große Exaktheit in der Herstellung* ge-

* Wofür ich Herrn Mechaniker Weber vom hiesigen Institut danken möchte.

währleistet. Dies ist unbedingt nötig, damit nicht durch sekundäre Strahlung von den Wänden der Effekt der Gasstreuung überdeckt wird.

Die Sekundärintensität wird photographisch gemessen, indem um die äußere Aluminiumfolie ein Filmstreifen (Lauefilm) gelegt wird, der Aussparungen für den Ein- und Austritt des Primärstrahles enthält. Über den photographischen Film kann axial eine Hülse geschoben werden, die als lichtdichter Abschluß gegen außen wirkt. Die Hülse ist mit einem 4 mm starken Bleimantel umgeben, um den Film vor Einwirkung äußerer Röntgenstrahlen zu schützen.

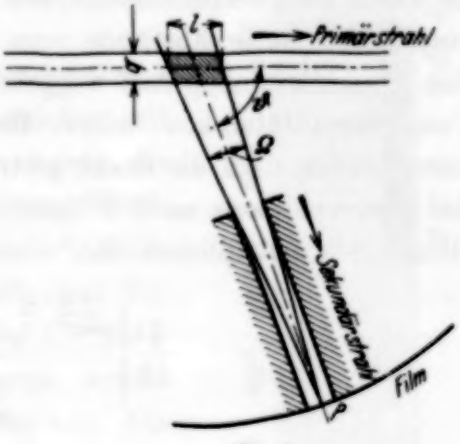


Fig. 2.

Fig. 2 kennzeichnet die Wirkungsweise dieser Anordnung. Der Punkt P, welcher am photographischen Film in der Mitte eines Schlitzes liegt, erhält Streuintensität von allen Atomen, welche im Durchdringungsgebiet des Primärstrahls und des Kegels mit dem Öffnungswinkel Ω liegen. Ω ist durch die Dimensionen der Sekundärschlitze bestimmt. Das Streuvolumen ist also gleich $l \cdot q$, wo q der Querschnitt der Rechteckblende des Eintrittsstrahles ist und l leicht berechenbar ist zu:

$$l = R \sin \Omega \frac{\sin \vartheta}{\sin^2 \vartheta - \sin^2 \Omega/2}.$$

R bedeutet den Radius des photographischen Films. Bei der beschriebenen Kamera ist $\Omega/2$ etwa $1°30'$, so daß $\sin^2 \Omega/2 \ll \sin^2 \vartheta$ und $\sin \Omega \backsim \Omega$ wird. Dann ist mit genügender Genauigkeit

$$l = R \frac{\Omega}{\sin \vartheta}, \tag{13}$$

und die unter dem Winkel ϑ nach P gestreute Energie ergibt sich zu

$$E(\vartheta) = J_0 N p q R \frac{\Omega}{\sin \vartheta} S^2(\vartheta).$$

Darin ist $S^2(\vartheta)$ die totale Streuintensität für ein Atom, N die Zahl der Atome pro Kubikzentimeter bei $p = 1$, $p =$ Druck des Gases, $J_0 =$ Intensität des Primärstrahles im Mittelpunkt des Streuvolumens.

Die in P auftretende Intensität wird demnach

$$J(\vartheta) = \text{const}\, p \frac{S^2(\vartheta)}{\sin \vartheta}. \tag{14}$$

Aus den experimentell bestimmten J-Werten läßt sich damit die Streufunktion S berechnen.

Bei dieser ersten Übersichtsrechnung war die Absorption der primären und der gestreuten Strahlung im Gas selbst nicht berücksichtigt worden. Es wurde auch vernachlässigt, daß die einzelnen Teilchen des Streuvolumens verschieden weite Abstände vom Punkte P besitzen. Die Absorption in den Aluminiumfolien darf weggelassen werden, da sie nur einen konstanten Proportionalitätsfaktor liefert. Berücksichtigt man die erwähnten Korrekturen, indem man die exakt gestreute Intensität jedes Volumenelementes des Streuvolumens nach P berechnet, so findet man den Wert der Gleichung (14) multipliziert mit

$$\frac{1}{\Omega}\left\{\frac{e^{\frac{\mu R}{\sin\vartheta}\frac{\Omega}{2}}-e^{-\frac{\mu R}{\sin\vartheta}\frac{\Omega}{2}}}{\frac{\mu R}{\sin\vartheta}}\right\}. \tag{15}$$

Für die hier verwendeten Größen wird der maximale Wert des Exponenten der e-Funktion etwa 0,2, so daß mit genügender Genauigkeit die Exponentialfunktionen in Gleichung (15) durch Reihenentwicklungen ersetzt werden können, die mit dem linearen Gliede abbrechen. Gleichung (15) erhält damit den Wert 1 und Gleichung (14) stellt also auch den für Absorption korrigierten Wert dar.

Der wesentliche Vorteil dieser Meßmethode gegenüber solchen, welche die Ionisationskammer verwenden, besteht darin, daß die Intensität *gleichzeitig* unter allen Streuwinkeln gemessen wird. Man ist unabhängig von Schwankungen in der Intensität der primären Strahlenquelle.

Die Winkel, unter denen die Streuschlitze angebracht sind, waren auf der einen Kamerahälfte 40, 60, 90, 120, 140, 160°, an der anderen 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150°. Damit ist eine Messung von 10 zu 10° möglich. Außerdem bietet die doppelte Meßmöglichkeit unter 90° nach rechts und links vom Primärstrahl eine bequeme Kontrolle bei der Auswertung.

Die Filme wurden mit dem registrierenden Photometer von Kipp ausgemessen. Um den Zusammenhang zwischen dem Galvanometerausschlag des Photometers und der Intensität der Strahlung zu finden, welche die Schwärzung des Films hervorruft, wurden mit einem Scheinerschen Sektor Marken bekannter relativer Intensität direkt auf dem Meßfilm angebracht. Als Beleuchtungsquelle für den Sektor diente die gleiche Röntgenröhre wie bei der Gasaufnahme. Die Marken und die Schwärzungen der Streustrahlung konnten so am selben Filmstreifen gleich entwickelt

werden, wodurch möglichste Exaktheit in der Intensitätsbestimmung erreicht wurde. Fig. 3 zeigt eine solche Aufnahme. Über den kleinen Rechtecken der Sekundärstrahlen sind die zugehörigen Streuwinkel ϑ eingeschrieben, unter den beiden Stufenkeilen die relativen Intensitäten der Stufen.

Fig. 3.

Als Strahlenquelle diente eine abgeschmolzene Coolidgeröhre mit Kupferantikathode, betrieben mit 35 kV und 15 mA. Durch ein Ni-Filter wurde die CuK-Linie ($\lambda = 1{,}54$ Å) möglichst gut ausgefiltert.

Das Argon wurde von der Firma Linde*, Höllriegelskreuth, zur Verfügung gestellt, mit einer Zusammensetzung von 98,2% Ar, 0,1% O_2, 1,7% N_2.

Durch die Röntgenstrahlung angeregt, sendet das Argon seine charakteristische Strahlung aus. Die härteste Linie des Argons liegt bei etwa 4 Å und wird praktisch vollständig durch die beiden Al-Folien absorbiert. Diese charakteristische Strahlung ist auch bei den theoretischen Berechnungen, besonders auch bei Waller und Hartree, unberücksichtigt, so daß ein direkter Vergleich mit den Messungen möglich ist.

Die Ergebnisse. Zunächst wurden Leeraufnahmen bei evakuierter Kamera mit Belichtungszeiten bis zu 12 Stunden gemacht, was die Expositionszeit der längsten Gasaufnahmen überschreitet. Dabei konnte keinerlei Schwärzung der Filme beobachtet werden, so daß sicher stand, daß keine Wandstrahlung auf den Film trifft.

Um den Einfluß des Gasdruckes feststellen zu können, wurden dann vier Messungen bei 13 und 26 Atmosphären Argondruck ausgeführt. Fig. 4 zeigt die mit $\sin\vartheta$ multiplizierten Intensitäten als Funktion des Streuwinkels. Da die Punkte der verschiedenen Aufnahmen sehr eng beieinander liegen, konnten sie nicht einzeln eingetragen werden. Die Figur enthält die Mittelwerte aus den vier Einzel-

* Der Firma Linde danke ich für die Überlassung des Gases und ihr stetes Entgegenkommen bestens.

messungen. Die vertikalen Striche zeigen die Größe der Abweichungen der Einzelmessungen an.

Ein Druckeinfluß machte sich experimentell nicht geltend. Nach einer Berechnung von Debye* würde sich bei wachsendem Druck ein Streumaximum ausbilden, das durch Interferenz der Streuwellen der einzelnen Atome als ganze herrührt. Die charakteristische Größe in der Debyeschen Rechnung ist das Verhältnis Ω/V der Summe der effektiven Atomvolumina zu dem durch die Atome eingenommenen Gesamtvolumen. Für die verwendeten Drucke wird $\Omega/V < 0{,}01$. Nach der Debyeschen Theorie ist für solche Werte der Interferenzeinfluß von benachbarten Atomen noch vernachlässigbar klein. Diese theoretische Überlegung stimmt mit dem experimentellen Befund überein, daß für die verwendeten Drucke keine Änderung der Streuintensität bemerkbar ist. Gleichzeitig ist damit

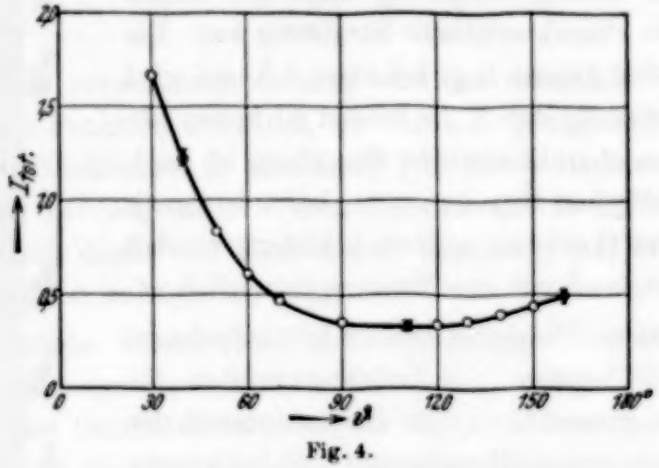


Fig. 4.

auch experimentell gezeigt, daß wirklich der Einfluß der Absorption der Strahlen im Gas bei der vorliegenden Anordnung ohne Bedeutung ist, wie das auch in Gleichung (14) und (15) dargestellt ist, denn es wächst ja der Absorptionskoeffizient linear mit dem Druck an.

Vergleicht man diese Meßwerte mit denjenigen, die von mir früher veröffentlicht wurden**, so sind die neuen Werte stets bei den starken Schwärzungen etwas höher als die alten. Das liegt vor allem an der früheren Auswertungsmethode für die Filme. In der zitierten Arbeit wurde in üblicher Weise der Zusammenhang zwischen Strahlungsintensität J und Filmschwärzung S linear angenommen, gestützt auf die Arbeiten von Friedrich

* P. Debye, Phys. ZS. **28**, 135, 1927.

** G. Herzog, Helv. Phys. Acta **2**, 169 u. 217, 1929.

und Koch*, sowie Glocker und Traub**. Dieses Gesetz gilt aber nur für kleine Schwärzungen; für größere geht es nach den Messungen von Bouwers*** über in

$$S = C \log\left(\frac{Jt}{a} + 1\right),$$

C und a sind Konstanten, t die Belichtungszeit. Nachdem ein rotierender Sektor hergestellt war, konnte festgestellt werden, daß für die vorliegenden Messungen die lineare Formel tatsächlich nicht mehr verwendbar ist, auch ergaben Messungen mit verschiedenen Plattensorten, Entwicklungszeiten und Entwicklern immer sehr schön den logarithmischen Bouwersschen Zusammenhang. Um diese Schwierigkeiten zu beseitigen, wurden auf jeder Aufnahme mit dem rotierenden Sektor ein oder auch zwei Vergleichsstufenkeile aufgenommen, wie das bereits beschrieben wurde.

Die experimentellen Streuwerte können mit denjenigen verglichen werden, die aus der Rechnung von Waller und Hartree**** hervorgehen. Nachdem Hartree die Freundlichkeit hatte, mir die Streuintensitäten für die hier in Frage kommenden Werte $\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$ brieflich mitzuteilen, seien in der Tabelle 1 diese berechneten Intensitäten des kohärenten $J_{koh.}/J_e$ und des inkohärenten Anteils $J_{inkoh.}/J_e$ angegeben, sowie die Totalstreuung $J_{tot.}/J_e$, wo J_e die Streuintensität für ein Elektron nach der Thomsonschen Formel bedeutet.

Tabelle 1.

$\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$ λ in Å	$\frac{J_{koh.}}{J_e}$	$\frac{J_{inkoh.}}{J_e}$	$\frac{J_{tot.}}{J_e}$
0	324	0	324
0,065	293,3	1,1	294,4
0,130	223,9	3,5	227,4
0,261	115,8	7,1	122,9
0,391	73,0	9,4	82,4
0,522	54,3	10,8	65,1
0,653	41,9	11,9	53,8
0,783	32,0	12,9	44,9
1,044	16,4	14,4	30,8
1,566	4,6	16,1	20,7
2,088	2,1	16,8	18,9
2,610	1,4	17,2	18,7

* W. Friedrich u. P. P. Koch, Ann. d. Phys. **45**, 399, 1915.
** R. Glocker u. W. Traub, Phys. ZS. **22**, 345, 1921.
*** A. Bouwers, ZS. f. Phys. **14**, 374, 1923; Dissertation Utrecht 1924.
**** I. Waller u. D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 119, 1928.

Diese Werte sind in Fig. 5 dargestellt. Man sieht, daß die Vorwärtsstrahlung (kleines ϑ) vorwiegend kohärent ist, und daß mit zunehmender Härte der Strahlung (kleines λ) der inkohärente Anteil anwächst.

Diese theoretischen Werte $J_{\text{tot.}}$ sind nun nicht direkt mit dem Experiment vergleichbar, da bei ihrer Berechnung Relativitätseffekte vernach-

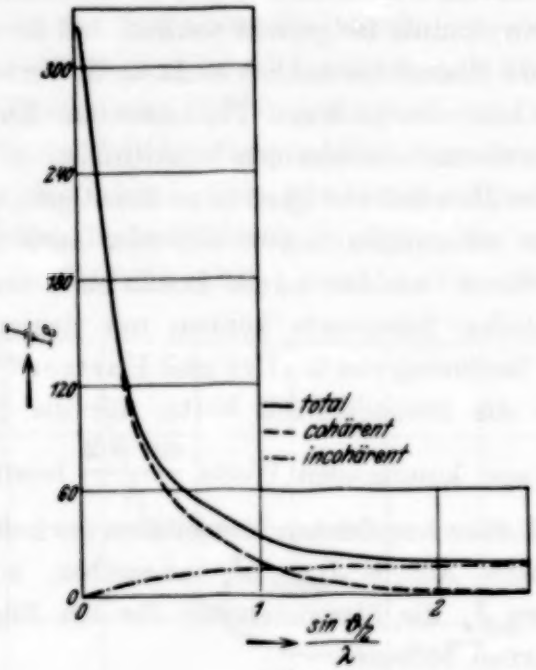


Fig. 5.

lässigt sind. Diese betreffen aber nur die inkohärente Streuintensität und machen nach der Formel von Dirac* einen Faktor

$$[1 + \alpha (1 - \cos \vartheta)]^{-3}; \quad \alpha = \frac{h}{cm\lambda} \tag{16}$$

aus. Man erhält daher für die korrigierte Totalstreuung:

$$\frac{J_{\text{tot.}}}{J_e} = \frac{J_{\text{koh.}}}{J_e} + \frac{J_{\text{inkoh.}}/J_e}{\left[1 + \sin \vartheta/2 \frac{h}{mc} \frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}\right]^3}, \tag{17}$$

wobei $J_{\text{koh.}}$ und $J_{\text{inkoh.}}$ die theoretisch berechneten Intensitäten bedeuten, die nach allen Theorien nur von $\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$ abhängen und der Ausdruck (16)

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **111**, 405, 1926. Die genauere Formel von Klein-Nishina geht für die in Frage kommenden Wellenlängen in die Diracsche über.

umgeformt ist. Aus Gleichung (17) ersieht man, daß es nicht mehr exakt möglich ist, die totale Streuung als Funktion von $\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$ aufzufassen*.

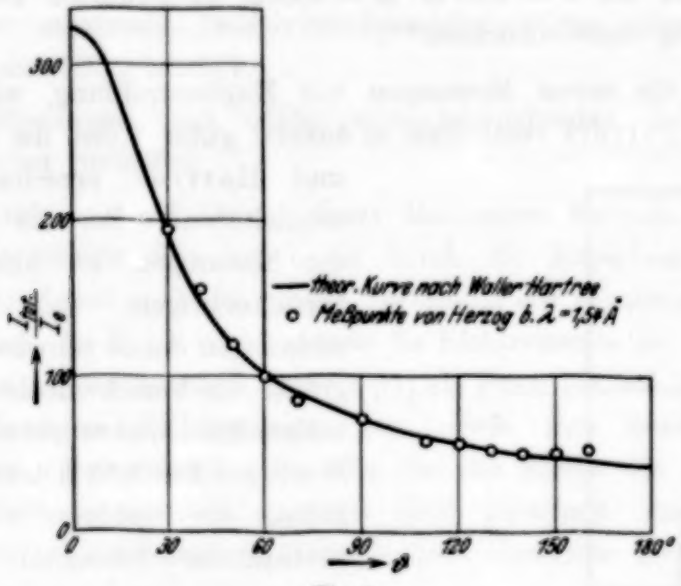


Fig. 6.

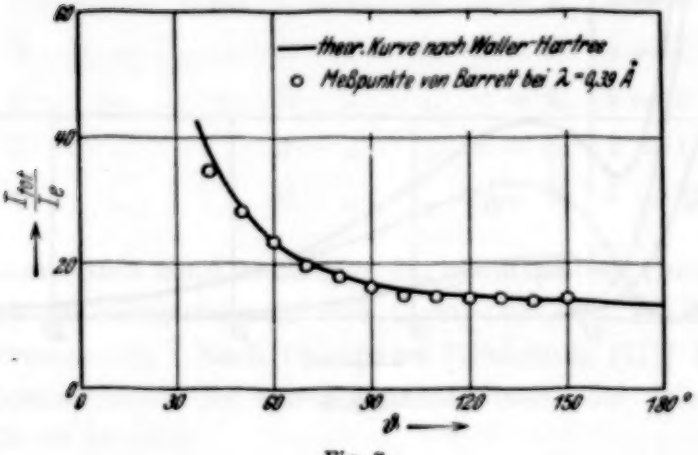


Fig. 7.

Deshalb ist auch in Fig. 6 und 7 der Winkel ϑ und nicht $\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$ als Abszisse aufgetragen.

In Fig. 6 sind in Funktion des Streuwinkels als Kreise in willkürlichem Maßstab die gemessenen Werte $\frac{J}{J_e} \sim \frac{J}{1 + \cos^2 \vartheta}$ und als Kurve die nach

* Siehe auch Y. H. Woo, Proc. Nat. Acad. Amer. **16**, 814, 1930.

Gleichung (17) korrigierten Werte von Waller und Hartree aufgetragen ($\alpha = 0{,}0164$ entsprechend $\lambda = 1{,}54$ Å). Fig. 7 enthält die entsprechenden Werte an Argon aus den Messungen von Barrett*; diese mit der Ionisationskammer bei $\lambda = 0{,}39$ Å ($\alpha = 0{,}062$) ausgeführten Bestimmungen sind die einzig veröffentlichten**.

Sowohl die neuen Messungen mit Kupferstrahlung, wie auch diejenigen von Barrett bestätigen in äußerst guter Weise die von Waller und Hartree errechneten Streuintensitäten. Bei der Beurteilung der Messungen ist aber noch zu berücksichtigen, daß Intensitätsmessungen um so schwieriger sind, je größer die Verschiedenheit der extremalen Intensitätswerte sind. Für die Werte bei $\lambda = 1{,}54$ Å beträgt das Verhältnis der größten zur kleinsten bestimmten Intensität etwa vier,

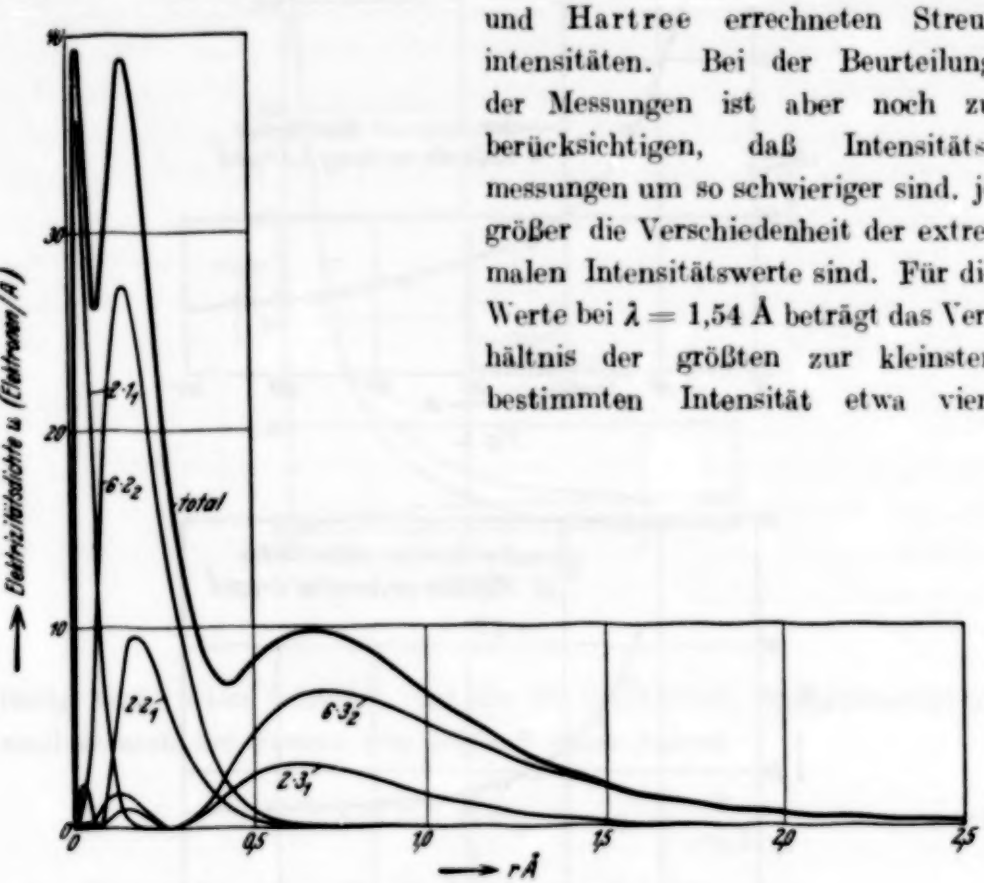


Fig. 8.

während es bei den Barrettschen Messungen nur 2,5 ist. Das liegt daran, daß die neuen Messungen in einem Bereich der Streufunktion liegen, der bedeutend stärker ansteigt als der für $\lambda = 0{,}39$ Å. Die Messungen bei der großen Wellenlänge der Kupferstrahlung sind besonders auch deswegen interessant, weil hier die Relativitätskorrekturen bedeutend

* C. S. Barrett, Phys. Rev. **32**, 22, 1928.

** Messungen von E. O. Wollau sind angekündigt. Amer. Phys. Soc. Meeting Nov. 1930.

kleiner bleiben als bei den Messungen von Barrett. Man kann Gleichung (16) wegen der Kleinheit von α angenähert schreiben als $1-3\alpha\cdot(1-\cos\vartheta)$. Die größte Abweichung von 1 ergibt sich für $\vartheta=\pi$ zu 6α. Für $\lambda=0{,}39$ Å wird mit dem früher angegebenen α-Wert die maximale Relativitätskorrektur 36%, während sie für $\alpha=1{,}54$ Å nur 10% beträgt.

Über Messungen mit völlig monochromatischer Primärstrahlung wird demnächst berichtet.

Betrachtet man auf Grund dieser Messungen die von Waller und Hartree berechnete Streukurve als durch die Experimente gesichert, so kennt man damit auch die genaue Verteilung der negativen Elektrizität im Argonatom. In Fig. 8 ist für Argon die Elektronendichte in der Einheit Elektron pro Ångströmeinheit $[4\pi r^2\varepsilon(r)]$ als Funktion des Kernabstandes für die einzelnen Elektronengruppen, sowie ihre Summe für alle 18 Elektronen eingezeichnet. Es sind dies die Werte, die von Hartree nach der Methode des self-consistent field gerechnet wurden und mit denen daraus die Streuwerte von Waller-Hartree bestimmt sind*. Im Argonatom sind vorhanden:

2	Elektronen	der	K-Schale	mit	$n=1$,	$k=1$
2	„	„	L-	„	„	$n=2$,	$k=1$
6	„	„	L-	„	„	$n=2$,	$k=2$
2	„	„	M-	„	„	$n=3$,	$k=1$
6	„	„	M-	„	„	$n=3$,	$k=2$

Diskussion. Man kann versuchen, die quantitativen Unterschiede, die zwischen den Intensitätsformeln von Compton und Waller-Hartree bestehen, festzustellen. Nach Compton [Gleichung (11)] läßt sich aus dem kohärenten Anteil der Streuintensität direkt der inkohärente berechnen. Es ist nämlich

$$\frac{J_{\text{inkoh.}}}{J_e}=Z\left(1-\frac{J_{\text{koh.}}/J_e}{Z^2}\right). \tag{18}$$

Nimmt man einmal die Hartreesche Dichteverteilung für das Argon als richtig an, so kann man nach Compton den kohärenten Teil nach dem Integral Gleichung (7) und (4) berechnen. Dabei ist es gleichgültig, ob man

* Für die Überlassung des Zahlenmaterials möchte ich Herrn Dr. Hartree bestens danken.

dieses Integral für die verschiedenen Elektronengruppen einzeln berechnet und dann die Amplituden F_n addiert, oder nach dem Vorschlag von Compton von einer mittleren Verteilung ausgeht und dann mit der Elektronenzahl multipliziert. Dies entspricht der Benutzung der totalen Dichteverteilung in Fig. 8. [Die $u(r)$ gehen in Gleichung (4) nur linear ein.] Man erhält so gerade den in Tabelle 1 aufgeführten Anteil $J_{\text{koh.}}$. In Fig. 9 ist nun die nach Compton Gleichung (18) daraus berechnete, sowie die von Waller und Hartree ermittelte inkohärente Streustrahlung gezeichnet. Man erkennt, daß die größten Unterschiede etwa 25% betragen. Eine experimentelle Entscheidung zwischen den beiden Kurven der Fig. 9 erscheint vorläufig recht schwierig, da man das Verhältnis der Intensitäten $J_{\text{inkoh.}}/J_{\text{koh.}}$ direkt messen müßte.

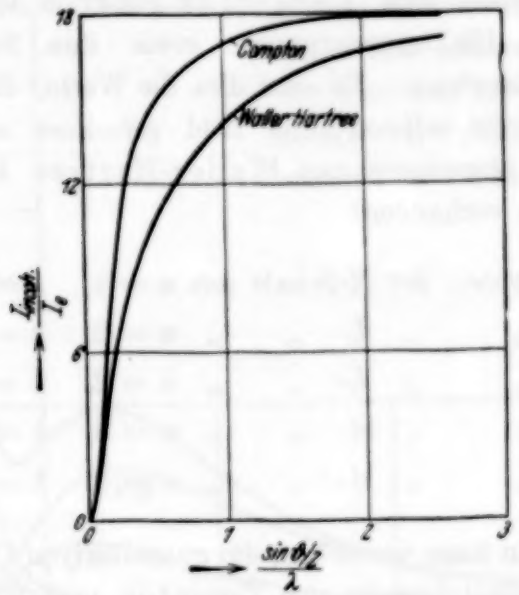


Fig. 9.

Würde man dennoch die Comptonsche Formel als Annäherung betrachten, so liegt ihr wesentlicher Vorteil darin, daß man aus dem gemessenen $J_{\text{tot.}}$ den kohärenten Teil berechnen kann, d. h. das $\overline{F}$ und damit nach Gleichung (5) auch die Elektrizitätsverteilung $\overline{u}(r)$. Es wird aus Gleichung (10)

$$\overline{F} = Z\left(\frac{J_{\text{tot.}}/J_e - 1}{Z - 1}\right)^{1/2}. \tag{19}$$

Im folgenden soll noch diskutiert werden, wie groß die *Genauigkeit der Umkehrung* zwischen $u(r)$ und $F(x)$ nach Gleichung (4) und (5) ist,

wenn berücksichtigt wird, daß die F-Werte experimentell nicht über einen beliebigen Wertebereich von $x = 4\pi \frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$ bestimmbar sind. Diese Überlegungen gelten nicht nur für die Aufnahmen an Gasen, sondern auch für die Fourierzerlegungen, die an den Streuwerten von Kristallreflexionen vorgenommen werden. Bei Kristallen sind die kleinsten x-Werte vermöge der Braggschen Reflexionsbeziehung $n\lambda = 2\,d \sin \vartheta/2$ durch die Gitterkonstante d des Kristalls festgelegt. Bei den Gasaufnahmen wird die Messung für kleine Streuwinkel schwierig, weil man mit dem Aufnahmegerät nicht in den direkten Strahl kommen darf. Man kann sich hier aber einigermaßen durch eine Extrapolation helfen, weil man weiß, daß für $x = 0$ die Streuintensität für Z Elektronen in den Wert $Z^2 I_e$ übergeht. Diese extrapolierten Werte sind mit der hier ohnehin kleinen Zahl x zu multiplizieren, so daß Fehler in der Extrapolation für das Resultat nicht bedeutungsvoll sind.

Ist jedoch für große x experimentell auch ein kleiner Fehler des Atomformfaktors vorhanden, so wird der Fehler für $x \cdot F$ doch schon recht bedeutend. Dabei ist jedoch gerade bei Kristallreflexionen die Intensitätsmessung für große Werte $\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$ (hohe Ordnung n) relativ am ungenauesten, weil der absolute Betrag der Intensitäten klein wird. Um nun trotz des Abbrechens der Messungen für einen bestimmten Wert $x = x_1$ das sich bis ins Unendliche erstreckende Integral der Gleichung (5) auswerten zu können, kann man folgendermaßen vorgehen. Es ist mit

$$B(x) = 2\,xF(x)$$

$$u(r) = r \int_0^\infty B(x) \sin(xr)\, d\left(\frac{x}{\pi}\right). \tag{20}$$

Legt man z. B. der Rechnung die Werte $F_{\text{koh.}}$ nach Waller-Hartree zugrunde (Tabelle 1), so erhält man die in Fig. 10 dargestellte B-Kurve. Sie wurde bei $(x/\pi)_1 = 8$ abgebrochen, entsprechend den äußersten Meßpunkten von Barrett. Von dort an soll angenommen werden, daß B exponentiell* abfällt mit

$$B = b e^{-\frac{ax}{\pi}} \quad \text{für} \quad x > x_1. \tag{21}$$

* A. H. Compton, Phys. Rev. **35**, 925, 1930.

Die Konstanten a und b werden so bestimmt, daß für $x = x_1$ B und dB/dx stetig sind. Aus Fig. 10 ergibt sich $a = 0{,}0395$, $B_1 = 2{,}15$. Gleichung (20) wird somit

$$\frac{u(r)}{r} = \int_0^{x_1} B(x) \sin(xr)\, d\left(\frac{x}{\pi}\right) + \int_{x_1}^{\infty} b e^{-\frac{ax}{\pi}} \sin(xr)\, d\left(\frac{x}{\pi}\right) = \Phi_1(r) + \Phi_2(r). \quad (22)$$

Das zweite Integral kann ausgeführt werden und liefert

$$\Phi_2(r) = \frac{\pi r \cos(r x_1) + a \sin(r x_1)}{a^2 + \pi^2 r^2} B_1, \quad (23)$$

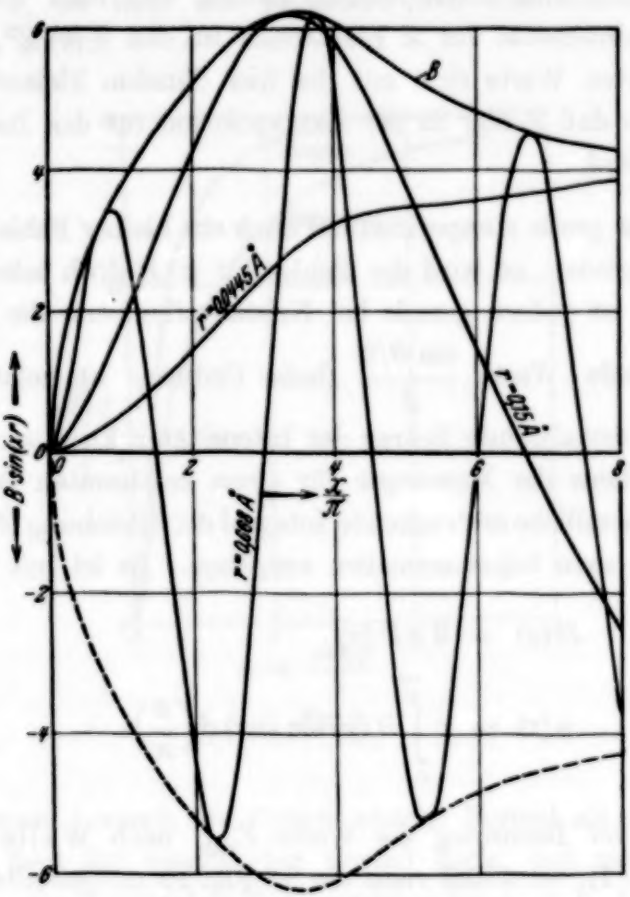


Fig. 10.

während $\Phi_1(r)$ graphisch zu ermitteln ist. Man zeichnet dazu mit r als Parameter Kurven $B(x) \sin(xr)$ und planimetriert diese. Für kleine Werte von r werden diese Kurven vom Typus derjenigen in Fig. 10 für $r = 0{,}0445$ Å, während für große r-Werte, z. B. $r = 0{,}668$ Å, schon einige ganze Schwingungen bis $x = x_1$ auftreten. Die Kurven dieser zweiten

Art sind ungünstig zu planimetrieren, da die eingeschlossene Fläche recht klein ist, der Umfang aber groß. Kleine Fehler im Zeichnen oder Umfahren der Kurven machen sich recht stark bemerkbar. Man ersetzt daher besser die B-Kurve durch Parabelstücke

$$B^i = c_0^i + c_1^i \left(\frac{x}{\pi}\right) + c_0^i \left(\frac{x}{\pi}\right)^2 \quad \text{für} \quad \frac{x_a}{\pi} < \frac{x_i}{\pi} < \frac{x_e}{\pi}. \tag{24}$$

Im vorliegenden Falle wurde $\frac{x_e}{\pi} - \frac{x_a}{\pi} = 1$ gewählt. Die Konstanten c kann man aus drei bekannten B-Werten des betreffenden Bereichs berechnen. Nimmt man dafür die drei Punkte

$$\frac{x_a}{\pi}, \quad \frac{x_m}{\pi} = \frac{x_a}{\pi} + \frac{1}{2} \quad \text{und} \quad \frac{x_e}{\pi} = \frac{x_a}{\pi} + 1,$$

so findet man leicht:

$$\left.\begin{aligned} c_0 &= 2\,(B_a - 2\,B_m + B_e), \\ c_1 &= 2\left[B_m - B_a - c_2\left(\frac{x_a}{\pi} + 0{,}25\right)\right], \\ c_2 &= B_a - c_1 \frac{x_a}{\pi} - c_2 \left(\frac{x_a}{\pi}\right)^2, \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

wo der Übersicht wegen der Index i weggelassen ist. Führt man Gleichung (24) in $\Phi_1(r)$ ein, so erhält man

$$\Phi_1(r) = \sum_i \left\{ -\frac{c_0^i}{\pi r}\left[\varphi_0(x_e) - \varphi_0(x_a)\right] + \frac{c_1^i}{(\pi r)^2}\left[\varphi_1(x_e) - \varphi_1(x_a)\right] + \frac{c_2^i}{(\pi r)^3}\left[\varphi_2(x_e) - \varphi_2(x_a)\right] \right\}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} \varphi_0(x) &= \cos(rx), \\ \varphi_1(x) &= \sin(rx) - (rx)\cos(rx), \\ \varphi_2(x) &= 2\,(rx)\sin(rx) + [2 - (rx)^2]\cos(rx). \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Hat man einmal die Funktionen φ tabelliert, so kann man die Differenzen $\varphi(x_e) - \varphi(x_a)$ im betreffenden x-Bereich ausrechnen. Dabei ist zu betonen, daß diese Werte noch unabhängig von der Form der Kurve B sind und also für jede B-Kurve verwendet werden können. Erst die Multiplikation mit den Koeffizienten c bringt den Verlauf der B-Kurve herein. In Tabelle 2 sind die Elektrizitätsdichten $u(r) = r\,[\Phi_1(r) + \Phi_2(r)]$ aufgeführt, und zwar aus der graphischen Planimetrierung $u_{\text{graph.}}$, aus der

beschriebenen analytischen Berechnung $u_{\text{analyt.}}$ und aus den von Hartree berechneten Werten u_{Hartree}. Man sieht, daß die graphische und analytische Integration bis $r = 40/180$ auf maximal 4% übereinstimmen. Für größere r-Werte wird die graphische Integration aus den besprochenen Ursachen ungünstig.

Anders ist es mit der Übereinstimmung von u_{Hartree} und den gerechneten Dichtewerten $u_{\text{ger.}}$, die von der graphischen oder analytischen Integration herrühren. Beide sind in Fig. 11 aufgetragen. Nun sollten aber u_{Hartree} und $u_{\text{ger.}}$ exakt übereinstimmen. Denn es wurde zunächst aus u_{Hartree} mit Benutzung von Gleichung (4) das F bestimmt. Diese

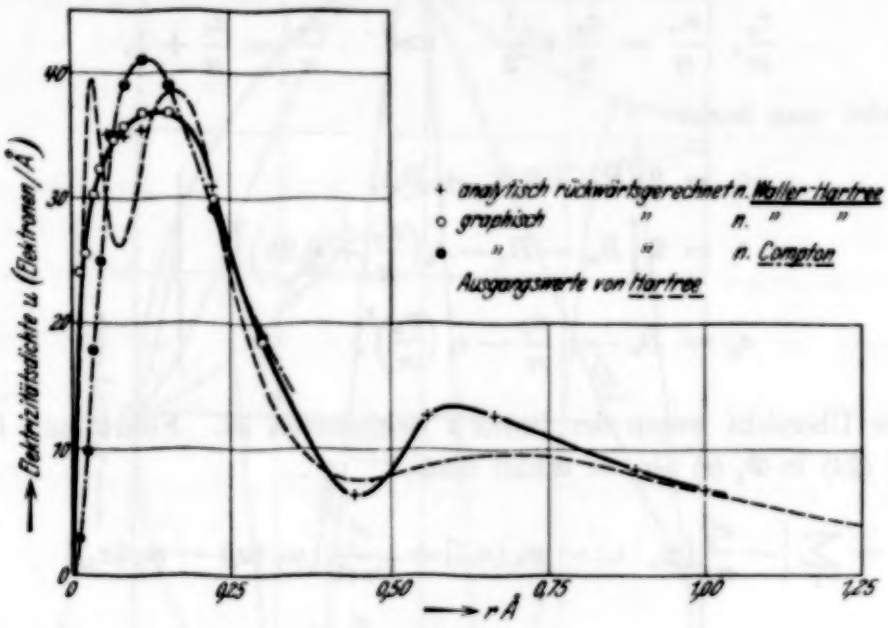


Fig. 11.

Integration erfolgte graphisch von Waller und Hartree und ist sehr exakt möglich, weil die u-Werte für große r praktisch ganz verschwinden (s. Fig. 8). Die Umkehrformel (5) gilt genau, so daß auch wieder die ursprünglichen u-Werte entstehen sollten. Man sieht, daß nur über 0,8 Å die Übereinstimmung gut ist. Vor allem erscheinen die K- und die L-Schale nicht mehr getrennt, sie verschmelzen in einem Buckel. Diese geringe Auflösungskraft der Methode liegt an der Extrapolation der B-Werte für große x. Denn gerade diese Werte, d. h. die $\Phi_2(r)$, sind für die zu kleinen r gehörigen u verantwortlich. Da a klein ist, geht für große r Gleichung (23) über in:

$$r \text{ groß: } \Phi_2(r) = B_1 \frac{\cos(r x_1)}{r};$$

Tabelle 2.

r Å	$n_{graph.}$	$n_{analyt.}$	$n_{Hartree}$	$\frac{\Phi_1(r)}{18}$	$\frac{\Phi_2(r)}{18}$
2/180	23,9	—	17,3	5,72	114,4
4/180	25,5	—	32,0	9,12	54,6
6/180	30,2	—	39,4	16,20	34,2
8/180	32,2	—	34,7	20,56	19,7
10/180	—	35,1	30,2	12,86	9,3
12/180	34,6	—	26,5	27,14	1,66
15/180	35,6	34,9	26,5	29,80	— 5,96
20/180	36,7	35,3	32,2	29,40	—11,06
27/180	36,7	—	38,3	21,40	— 7,76
40/180	29,9	30,8	30,6	3,02	4,46
54/180	18,5	—	15,3	1,84	1,60
65/180	—	—	9,5	—	— 3,52
80/180	—	6,3	7,6	0,36	0,44
100/180	—	12,6	8,8	0,77	0,48
120/180	—	12,6	9,5	2,12	— 1,06
140/180	—	—	9,2	—	1,38
160/180	—	8,3	7,9	1,96	— 1,44
180/180	—	6,8	6,7	— 0,98	1,36

es hängt also Φ_2 nicht mehr von der Form (a und b) der extrapolierten Exponentialkurve ab, sondern nur noch vom Werte B_1 und dem Ort x_1 der Ansatzstelle. In Tabelle 2 sind auch die Werte Φ_1 und Φ_2 angegeben und man sieht, daß für kleine Kernabstände Φ_2 gegen Φ_1 überwiegt, sonst aber von der gleichen Größenordnung ist. Bis zu $r \backsim 0{,}1$ Å beträgt der von der Extrapolationsform bestimmte Summand im Zähler der Gleichung (23) noch etwa 30% des von der Extrapolationsart unabhängigen Summanden. Es ist dies gerade das Gebiet der K-Schale, so daß damit erklärlich erscheint, daß die K- und L-Schale in einem Maximum verschwinden. Läßt man außerdem für die Integration, die erstmals aus den $u(r)$ die $F(x)$ geliefert hat, einen Fehler von nur 1% zu, so bedeutet das mit $x_1/\pi = 8$ für B_1 einen Fehler von $2 \cdot \pi \cdot 8 = 50\%$! Bei experimentellen Bestimmungen der F-Werte sind Fehler dieser Größe mit keiner Methode zu vermeiden.

Diese Genauigkeitsabschätzung wurde absichtlich so ausführlich gehalten, um einmal klar die reale Bedeutung zu zeigen, welche den Dichtekurven zukommt, die aus einer solchen Fourierschen Umkehrung stammen. Will man etwas über diese Dichteverteilung wissen, so ist der richtige Weg der, daß man zunächst die Verteilung annimmt und dann nachsieht, ob die daraus errechneten Streuintensitäten mit experimentell gemessenen übereinstimmen.

In Fig. 11 ist auch diejenige Dichteverteilung eingezeichnet, die man aus der Anwendung der Formel von Compton Gleichung (19) auf die von Waller und Hartree errechneten $J_{tot.}$-Werte erhält. Die Rückwärtsrechnung von $\overline{F}$ auf u erfolgte nach der oben beschriebenen graphischen Methode. Der Kurve selbst kommt ebenso wie den $u_{ger.}$-Werten aus den erwähnten Ungenauigkeitsgründen keine Bedeutung zu. Der Vergleich mit $u_{ger.}$ zeigt jedoch, was für Unterschiede die angenäherte Gleichung von Compton gegenüber der Auswertung mit den exakten F-Werten gibt, auch wenn man bei beiden dieselbe Rechenmethode verwendet.

Herrn Prof. Scherrer möchte ich für sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit meinen besten Dank aussprechen.

Zürich, Physikalisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule.

Die Bandenspektra des Calciumhydrids. I.

Von **B. Grundström** in Stockholm.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 5. März 1931.)

Das von Hulthén angegebene System $^2\Sigma' - {}^2\Sigma$ zwischen λ 4000 und λ 5800 ist zum Teil näher analysiert worden. Der $^2\Sigma'$-Zustand dieses Systems enthält stark markierte Störungen in der Rotationsstruktur. Ferner wird der schon früher mitgeteilte Druckeffekt im Spektrum des CaH eingehend untersucht. Bei hohem Wasserstoffdruck (3 bis 4 Atm.) ist eine Gruppe $\Delta v = -1$ der A-Banden bei λ 7654, 7611 und 7569 photographiert worden. Der stark ausgesprochene Druckeffekt des C-Systems läßt sich als eine Prädissoziationserscheinung nach der Theorie von Franck und Sponer deuten. Endlich wird die Aufstellung eines großen Konkavgitters nach der Eagleschen Methode kurz beschrieben.

Bis jetzt sind im Spektrum des Calciumhydrids drei Bandensysteme untersucht worden, für welche der Normalzustand des Moleküls den gemeinsamen Endzustand bildet. Nach früheren Bezeichnungen werden im Niveauschema (Fig. 1) der Normalzustand $N\,^2\Sigma$ und die erregten Elektronenzustände $A\,^2\Pi$, $B\,^2\Sigma$ und $C\,^2\Sigma$ genannt. Bei niedrigem Wasserstoffdruck besteht das C-System ($^2\Sigma - {}^2\Sigma$) nur aus einer einzigen Bande bei λ 3534. Sie enthält nach Mulliken* mehrere eigentümliche Störungen. Ferner das von Hulthén** analysierte A-System ($^2\Pi - {}^2\Sigma$) bei λ 7035, 7028, 6921, 6903 und das B-System ($^2\Sigma - {}^2\Sigma$) bei λ 6389, 6382. In den Niveaus A, B und N hat man die beiden ersten Kernschwingungszustände festgestellt; sie treten mit guter Intensität bei niedrigem Wasserstoffdruck, 20 bis 50 mm, hervor.

§ 1. Das D-System. In dem Gebiet λ 4000 bis 5800 liegt ein von Hulthén*** aufgezeigtes System vom Typus $^2\Sigma - {}^2\Sigma$ mit relativ schwacher Intensität. Der Anfangszustand dieses Systems wird jetzt im Niveauschema mit $D\,^2\Sigma$ bezeichnet. Dies System ist hier eingehend untersucht und mit einem großen Konkavgitter, Dispersion erster Ordnung 1,95 Å/mm, photographiert. Das Konkavgitter ist vor einiger Zeit in dem hiesigen Institut, wie in § 4 näher beschrieben wird, aufgestellt worden. Bei der Aufnahme wurde ein Lichtbogen zwischen Calcium- und Kupferelektroden in Wasserstoff von 50 mm Druck benutzt. Mit etwa achtstündiger Exponierung bekommt man die Banden mit hinreichender Inten-

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **25**, 509, 1925.
** E. Hulthén, **ebenda 29**, 97, 1927.
*** E. Hulthén, Arkiv f. Mat., Astr. och Fys. **21**, Nr. 5, 1929.

sität. Eine Vergrößerung des Druckes gibt keine Steigerung der Intensität. Die Banden sind nach Rot abschattiert, wobei die R-Zweige schwache Kanten bilden. Im Anfangszustand sind drei Kernschwingungsniveaus festgestellt worden, unter welchen das von Hulthén angegebene $\nu = 23613\,\mathrm{cm}^{-1}$ mit $v' = 1$ bezeichnet werden muß. Aus diesem Grunde muß dem D-System ein ν_0-Wert $= 22524\,\mathrm{cm}^{-1}$ zugeschrieben werden. Jedoch muß darauf hingewiesen werden, daß die Übergänge aus den niedrigen Kernschwingungsniveaus des Anfangszustandes ($v' = 0, 1$) vorzugsweise die höheren Zustände des Normalzustandes antreffen (vgl. Fig. 1),

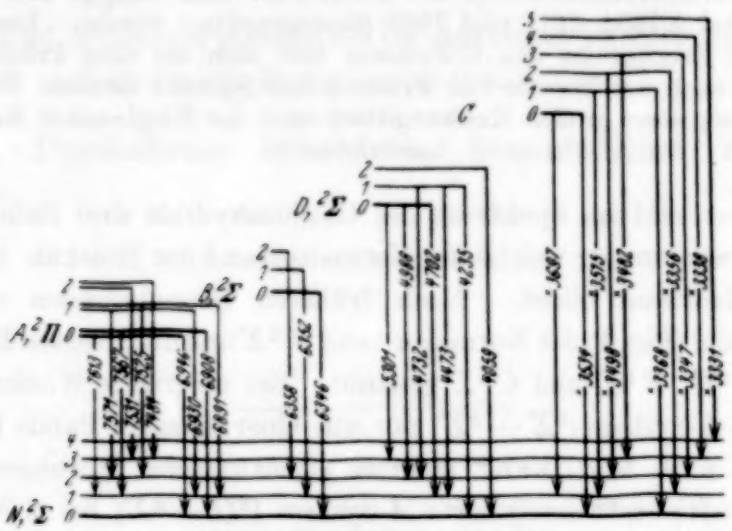


Fig. 1. Niveauschema des CaH.
Die Banden des C-Systems (mit × bezeichnet) sind durch ihre Kantenlagen angegeben. Im übrigen (A-, B- und D-System) sind die Nullagen der Banden mitgeteilt.

weshalb die 0—0-Bande nicht beobachtbar ist. Aus demselben Grunde ist es immer noch fraglich, ob der jetzt als O-Niveau angegebene Term wirklich als ein solcher gedeutet werden kann. Die Nullagen (cm^{-1}) der Banden sind in folgendes Schema eingeordnet (Tabelle 1). $\Delta G'$ und $\Delta G''$ geben die Differenzen der Kernschwingungsterme G' und G'' an.

Tabelle 1.

v''	$v' = 0$	1	2	$\Delta G''$
0	—	23 608	24 627	
1	21 263	22 348	—	1260
2	20 043	21 127	—	1221
3	18 860	—	—	1182
$\Delta G'$ . .	1084	1018		

Bis jetzt sind die Banden 1—0, 1—1 und 2—0 näher analysiert worden. Sie sind einander darin ähnlich, daß die Serienzweige $R_1 R_2$ und $P_1 P_2$

mit großer Intensität eine Grenze erreichen, wo sie schroff abbrechen. Die erste Differenz innerhalb jedes Zweiges, $R(J-1)-R(J)$ und $P(J-1)-P(J)$, erreicht ein Maximum bei $J = 17\frac{1}{2}$, wonach der Linienabstand rasch abnimmt. Im folgenden werden nur einige typische Störungen der Rotationsstruktur in den Kernschwingungsniveaus $v = 1$ und 2 des D-Zustandes mitgeteilt.

Fig. 2 zeigt die Kombinationsdifferenzen $\Delta_2 F_1 = F_1(J+1) - F_1(J-1)$ der Zustände N und D. Im Normalzustand hat die Kurve das gewöhnliche Aussehen mit einem beinahe geradlinigen Verlauf. In den beiden D-Termen dagegen findet bei demselben J-Wert $(17\frac{1}{2})$ eine große anormale Steigerung der Rotationsenergie bis zu den letzten beobachteten Termen statt. Ferner

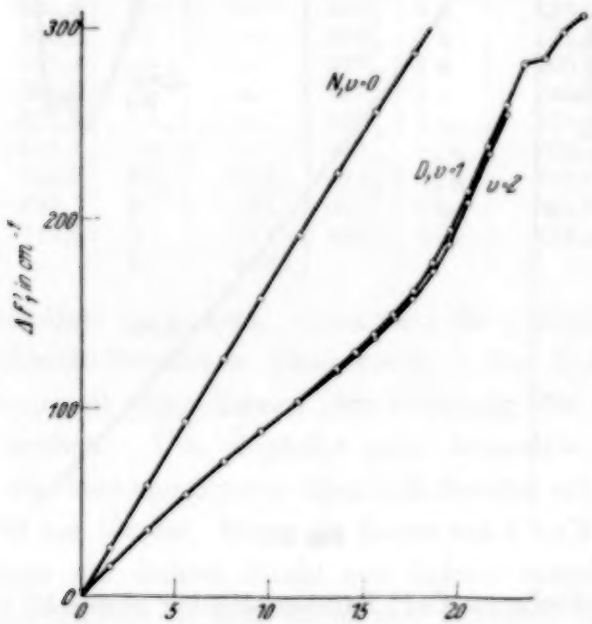


Fig. 2.

sind die letzten Rotationsterme in $v = 1$ sehr stark verschoben, eine Erscheinung, die durch exakte Kombinationsdifferenzen gesichert wird. Parallel mit diesen Anomalien in $\Delta_2 F$ verlaufen auch die Störungen der Dublettaufspaltung $F_1 - F_2$, die der magnetischen Kopplung zwischen Elektronensystem und Molekülrotation entspricht. In Fig. 3 ist diese Aufspaltung der N-, B- und D-Zustände dargestellt. $F_1 - F_2$ ist positiv in N, negativ in B und D $(v = 1)$. In D $(v = 2)$ nimmt diese Aufspaltung anfangs positive und danach für höhere Rotationsterme negative Werte an. Endlich tritt in den beiden D-Termen $(v = 1, 2)$ bei der Rotationszahl 17 ein großer Zuwachs der Termaufspaltung hervor.

Die oben beschriebenen Störungen im D-Zustand sind von hohem Interesse, weil sie sich so markiert abheben. Die Messungen der Banden des D-Systems werden später zusammen mit fortgesetzten Untersuchungen des Calciumhydrids mitgeteilt. In dem mittleren Gebiet der D-Banden liegt bei λ 4900 eine sehr eigentümliche Bandengruppe*, deren Struktur

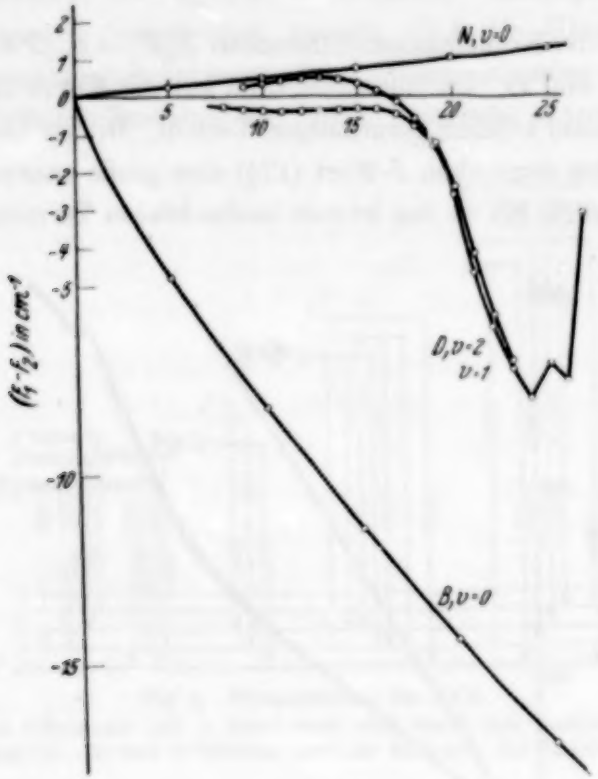


Fig. 3.

von den hier besprochenen Ca H-Banden offenbar abweicht. Diese Bandengruppe soll dabei auch näher untersucht werden.

§ 2. Der Druckeffekt im Spektrum des Ca H. Über die Untersuchungen des Ca H bei verschiedenen Wasserstoffdrucken ist schon früher kurz berichtet**. Der Calciumlichtbogen brennt sehr flackernd und instabil, weshalb die effektive Beleuchtungszeit erheblich herabgesetzt wird. Diese Schwierigkeit wird mit dem Drucke noch mehr gesteigert. Ferner kommt hierbei auch der Nachteil hinzu, daß Verbrennungsprodukte in reichlicher Menge abgesondert werden. Dadurch bekommt man nach einiger Zeit einen Niederschlag, der sich rings um die Elektroden als ein Schleier abhebt und außerdem die Wände und das Fenster des Lichtbogens bedeckt. Man

* E. Hulthén, Arkiv f. Mat., Astr. och Fys. **21**, Nr. 5, 1929.
** B. Grundström u. E. Hulthén, Nature **125**, 634, 1930.

Tabelle 2. λ 3533,6.

J	I	R	I	P	J	I	R	I	P
—	1	**28 359,9**	—	—	$22^1/_2$	2	28 762,1	$2^1/_2$	28 347,2
$^1/_2$	$1^1/_2$	368,3	1	**28 343,5**	$23^1/_2$	2	788,3	—	—
$1^1/_2$	2	378,0	$1^1/_2$	334,2	$24^1/_2$	2	814,5	$\ddot{u}$	368,3
$2^1/_2$	$2^1/_2$	388,3	3	325,9	$25^1/_2$	$1^1/_2$	841,1	$1^1/_2$	381,0
$3^1/_2$	$2^1/_2$	399,8	$3^1/_2$	318,7	$26^1/_2$	2	867,2	2	392,4
$4^1/_2$	$2^1/_2$	412,1	4	312,4	$27^1/_2$	—	—	$1^1/_2$	405,1
$5^1/_2$	3	425,4	4	307,2	$28^1/_2$	2	924,3	$1^1/_2$	418,1
$6^1/_2$	$5^1/_2$	438,9	4	302,9	$29^1/_2$	$1^1/_2$	953,5	—	—
$7^1/_2$	$4^1/_2$	453,4	$4^1/_2$	298,9	$30^1/_2$	$1^1/_2 u$	982,8	2	449,0
$8^1/_2$	4	467,5	5	296,1	$31^1/_2$	2	29 012,9	$1^1/_2$	464,5
$9^1/_2$	$3^1/_2$	483,9	5	294,1	$32^1/_2$	$1^1/_2 u$	043,5	$1^1/_2$	481,7
$10^1/_2$	$2^1/_2$	499,0	$5^1/^2$	291,6	$33^1/_2$	$1^1/_2 u$	074,1	$\ddot{u}$	499,0
$11^1/_2$	$1^1/_2 u$	516,3	—	—	$34^1/_2$	$1^1/_2 u$	106,1	$\ddot{u}$	516,3
$12^1/_2$	$1^1/_2 u$	535,8	—	—	$35^1/_2$	$1 u$	139,0	$\ddot{u}$	535,8
$13^1/_2$	$2 u$	556,0	—	—	$36^1/_2$	$1 u$	171,8	—	—
$14^1/_2$	$2 u$	577,4	—	—	$37^1/_2$	$1 u$	205,1	—	—
$15^1/_2$	$1^1/_2 u$	599,2	—	—	$38^1/_2$	$1 u$	240,0	—	—
$16^1/_2$	$2 u$	621,3	—	—	$39^1/_2$	$1 u$	274,7	—	—
$17^1/_2$	$2^1/_2$	643,4	—	—	$40^1/_2$	$^1/_2 u$	309,1	—	—
$18^1/_2$	$\ddot{u}$	665,7	$2^1/_2$	317,2	$41^1/_2$	$^1/_2 u$	344,0	—	—
$19^1/_2$	3	687,7	2	324,1	$42^1/_2$	$0 u$	378,8	—	—
$20^1/_2$	3	710,8	2	331,9	$43^1/_2$	$0 u$	413,5	—	—
$21^1/_2$	—	—	2	339,1					

kann diese Übelstände vermeiden, indem man das Calciummetall in eine ausgehöhlte Kohlenstoffelektrode hineinsteckt. Die Kohlenstoffpatrone ist an der Spitze mit einer kurzen Durchbohrung von ungefähr 2 mm Durchmesser versehen. Um möglichst gute Intensität zu bekommen, soll die Patrone als obere und positive Elektrode benutzt werden. Die untere Elektrode besteht aus Kupfer. Wenn der Bogen mit 2 bis 3 Amp. betrieben wird, kommt dann ein dichter Strahl von Calciumdampf in den Bogen hinein. Diese Lichtquelle ist sehr stabil und intensiv.

An den im Rot liegenden A-Banden ist eine Steigerung der Intensität mit dem Druck beobachtet worden. Sie sind aufs neue in der zweiten Ordnung einer Plangitteraufstellung (Dispersion 5 Å/mm) photographiert worden. Dabei treten die von Mulliken* vorhergesagten und von Watson** auch gefundenen Satellitserien der P-Zweige sehr intensiv in Erscheinung. Mit Anwendung sensibilisierter Platten (Kryptocyanine aus Eastman Kodak) wurde von mir auch eine Gruppe $\Delta v = -1$ des A-Systems photographiert, wo die beiden gewöhnlichen P-Zweige in eng zusammenfallenden Kanten hervortreten. Diese neuen Kanten sind in folgender Weise gruppiert: λ 7654 (1—0), λ 7611 (1—2), λ 7569 (2—3) (vgl. Fig. 1).

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 388, 1928.
** W. W. Watson, **ebenda 35**, 1513, 1930.

Vor allem verursacht eine Steigerung des Wasserstoffdruckes eine durchgreifende Veränderung des *C*-Systems. Nach Mulliken* besteht das System bei niedrigem Druck (~ 20 mm) aus nur einer Bande (0—0),

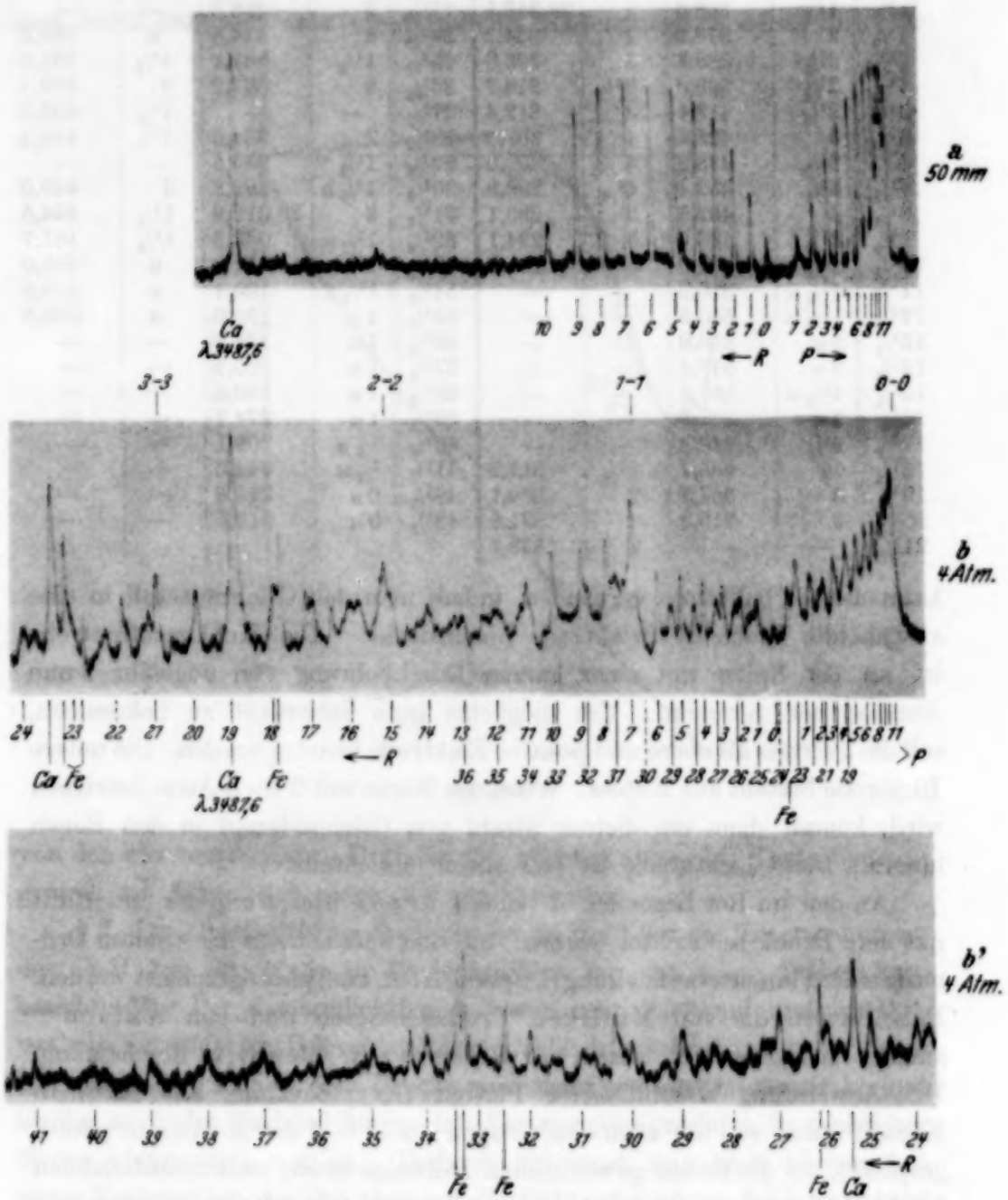


Fig. 4.
Die in den Photogrammen angegebenen Laufzahlen der *P*- und *R*-Zweige sind mit den *K*-Werten des Endzustandes identisch.

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **25**, 509, 1925.

die einfache P- und R-Zweige, die bei $P(10\frac{1}{2})$ und $R(8\frac{1}{2})$ schroff abbrechen, enthalten. Fig. 4a zeigt eine Photometeraufnahme der Bande, die im Konkavgitter bei 50 mm Druck photographiert ist. Hier erscheint auch bei λ 3509,8 eine schwache Linie, die Mulliken dem Argonspektrum zuzuschreiben geneigt war, welche man aber jetzt zweifellos als $R(9\frac{1}{2})$ deuten muß. Mit verlängerter Exposition bekommt man, wie auch eine Aufnahme von Hulthén zeigt, eine schwache 0—1-Bande bei λ 3697 (Tabelle 3). In der 0—1 Bande tritt dasselbe charakteristische Abbrechen in den P- und R-Zweigen hervor.

Tabelle 3. λ 3696,6.

J	I	R	I	P	J	I	R	I	P
—	0	**27 101,0**	—	—	$5\frac{1}{2}$	2	27 169,2	$2\frac{1}{2}$	27 050,9
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	108,7	—	—	$6\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	184,2	$2\frac{1}{2}$	047,9
$1\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	118,2	—	—	$7\frac{1}{2}$	3	200,5	2	045,8
$2\frac{1}{2}$	1	129,5	$\frac{1}{2}$	27 067,1	$8\frac{1}{2}$	—	—	3	044,6
$3\frac{1}{2}$	1	141,7	$1\frac{1}{2}$	060,4	$9\frac{1}{2}$	—	—	3	044,6
$4\frac{1}{2}$	2	155,1	2	055,3					

Wenn der Wasserstoffdruck jetzt gesteigert wird, kommt bei 400 bis 500 mm eine deutliche Entwicklung der 0—0-Bande zur Erscheinung und zugleich treten auch neue Bandenkanten der Gruppe $\Delta v = 0$ auf. Diese Umwandlung des ganzen C-Systems wird mit dem Drucke kontinuierlich gesteigert, so daß bei noch höherem Druck eine Bandengruppe $\Delta v = 1$ hervortritt. Dagegen ist eine ähnliche Entwicklung der 0—1-Bande nicht zu beobachten. Es ist zweckmäßig, mit einem Druck von 3 bis 4 Atm. zu arbeiten. Bei noch höherem Druck — bis zu 7 Atm. — wird nichts Neues beobachtet, weil die Banden durch Absorption in der Lichtquelle geschwächt werden.

Die Kantenstruktur bei 4 Atm. wird nach einer Aufnahme mit einem mittelgroßen Quarzspektrographen (Hilger C) in Fig. 5 gezeigt. Die neuen Bandenkanten, besonders die der Gruppe $\Delta v = 1$, sind hier sehr diffus. Die Kantenlagen (cm^{-1}) des C-Systems sind in Tabelle 4 in ein Kernschwingungsschema (v', v'') eingeordnet.

Die aus den Kantenlagen berechneten Differenzen $\Delta G''$ sind in guter Übereinstimmung mit denen der Tabelle 1.

Die Photometerkurve nach Konkavgitteraufnahmen in Fig. 4b, b′ zeigt die außerordentliche Entwicklung der 0—0-Bande bei 4 Atm. (Fig. 4b′ ist die Fortsetzung der Fig. 4b). Der von den Bandenkanten 1—1, 2—2, 3—3 überlagerte R-Zweig läßt sich bis zu $R(43\frac{1}{2})$ verfolgen. Auch den

Tabelle 4.

v''	$v' = 0$	1	2	3	4	5	$\Delta G''$
0	28 291,7	29 686,3	—	—	—	—	
1	27 044,2	28 438,2	29 786,6	—	—	—	1248
2	—	—	28 578,9	29 873,3	—	—	1208
3	—	—	—	28 710,9	29 952,9	—	1162
4	—	—	—	—	—	30 014,1	
$\Delta G'$ . .	1394		1348	1294	1242		

kantenbildenden *P*-Zweig kann man zu hohen Rotationszahlen ($35\frac{1}{2}$) verfolgen. Wegen der großen Dispersion ist die Kantenstruktur der Gruppe zum Teil verlorengegangen. Die Messungen der 0—0-Bande (Tabelle 2) sind vermittelst Photometerkurven in stärkerer Vergrößerung als der hier angewendeten ausgeführt worden. Diese Methode gestattet keine größere Meßgenauigkeit, aber trotzdem zeigen die Kombinationen im Normal-

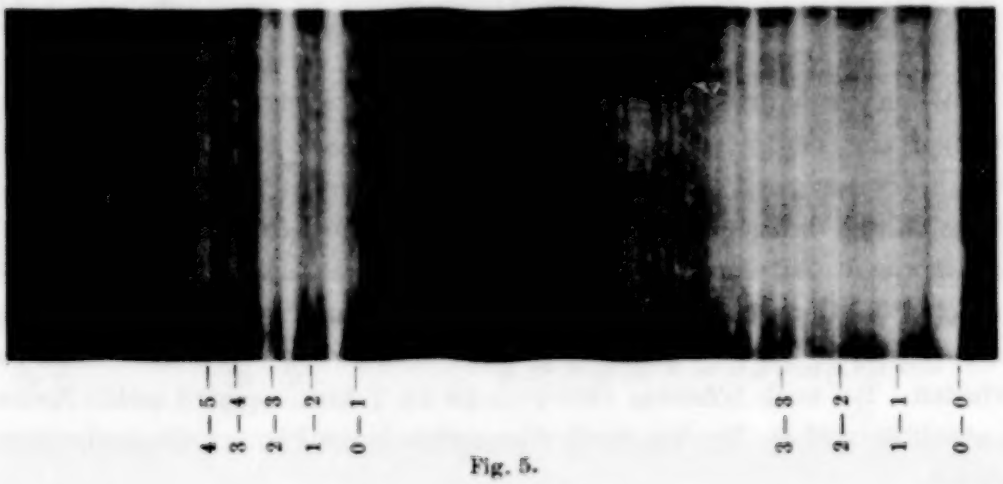


Fig. 5.

zustand *N* (Tabelle 6) eine Übereinstimmung mit denen der Messungen Hulthéns von etwa 0,3 cm^{-1}. Die ersten Linien der *P*- und *R*-Zweige (in den Tabellen 2 und 3 mit fettgedruckten Zahlen angegeben) sind jetzt nach Mulliken als ${}^{P}Q_{12}$ und ${}^{R}Q_{21}$ zu bezeichnen.

Ein Vergleich zwischen Fig. 4a und 4b, b′ zeigt, daß die Bande 0—0 bei dem höheren Drucke sehr diffus wird. Hinsichtlich der Linienschärfe kann man eine Grenze zwischen $R\,(9\frac{1}{2})$ und $R\,(10\frac{1}{2})$ ziehen. Von hier an werden die Linien, besonders $R\,(11\frac{1}{2})$ und $R\,(12\frac{1}{2})$ sehr diffus. Die Intensitätsverteilung in dem *R*-Zweig ist sehr ungleichmäßig, was hauptsächlich von den überlagerten diffusen Banden der Oberschwingungen der Gruppe $\Delta v = 0$ herrührt. Wie unten gezeigt wird, kann man möglicherweise

das stark ausgesprochene Intensitätsminimum bei $R(11\frac{1}{2})$ und $R(12\frac{1}{2})$ aus dem Störungsverlauf des C-Zustandes erklären. Ferner treten auch andere Störungen in Erscheinung, indem die Linien $R(21\frac{1}{2})$, $P(23\frac{1}{2})$ und $R(27\frac{1}{2})$, $P(29\frac{1}{2})$ fehlen. Die entsprechende Rotationsterme des Anfangszustandes $F'(22\frac{1}{2})$ und $F'(28\frac{1}{2})$ liegen 2471 bzw. 2852 cm^{-1} über dem Niveau $v' = 0$, $J = 0$.

Tabelle 5. $\Delta_2 F'(J) = R(J) - P(J)$.

J	λ 3534 $v' = 0$	λ 3697 $v' = 0$	J	λ 3534 $v' = 0$
$\frac{1}{2}$	24,8	—	$18\frac{1}{2}$	348,5
$1\frac{1}{2}$	43,8	—	$19\frac{1}{2}$	363,6
$2\frac{1}{2}$	62,4	62,4	$20\frac{1}{2}$	378,9
$3\frac{1}{2}$	81,2	81,3	$21\frac{1}{2}$	—
$4\frac{1}{2}$	99,7	99,8	$22\frac{1}{2}$	414,9
$5\frac{1}{2}$	118,2	118,3	$23\frac{1}{2}$	—
$6\frac{1}{2}$	136,0	136,3	$24\frac{1}{2}$	446,2
$7\frac{1}{2}$	154,5	154,7	$25\frac{1}{2}$	460,1
$8\frac{1}{2}$	171,4	—	$26\frac{1}{2}$	474,8
$9\frac{1}{2}$	189,8	—	$27\frac{1}{2}$	—
$10\frac{1}{2}$	207,4	—	$28\frac{1}{2}$	506,2
$11\frac{1}{2}$	—	—	$29\frac{1}{2}$	—
$12\frac{1}{2}$	—	—	$30\frac{1}{2}$	533,8
$13\frac{1}{2}$	—	—	$31\frac{1}{2}$	548,4
$14\frac{1}{2}$	—	—	$32\frac{1}{2}$	561,8
$15\frac{1}{2}$	—	—	$33\frac{1}{2}$	575,1
$16\frac{1}{2}$	—	—	$34\frac{1}{2}$	589,8
$17\frac{1}{2}$	—	—	$35\frac{1}{2}$	603,2

Tabelle 6. $\Delta_2 F''(J) = R(J-1) - P(J+1)$.

J	λ 3534 $v'' = 0$	λ 3697 $v'' = 1$	J	λ 3534 $v'' = 0$
$\frac{1}{2}$	25,7	—	$18\frac{1}{2}$	319,3
$1\frac{1}{2}$	42,4	41,6	$19\frac{1}{2}$	333,8
$2\frac{1}{2}$	59,3	57,8	$20\frac{1}{2}$	348,6
$3\frac{1}{2}$	75,9	74,2	$21\frac{1}{2}$	363,6
$4\frac{1}{2}$	92,6	90,8	$22\frac{1}{2}$	—
$5\frac{1}{2}$	109,2	107,2	$23\frac{1}{2}$	393,8
$6\frac{1}{2}$	126,5	123,4	$24\frac{1}{2}$	407,3
$7\frac{1}{2}$	142,8	139,6	$25\frac{1}{2}$	422,1
$8\frac{1}{2}$	159,3	155,9	$26\frac{1}{2}$	436,0
$9\frac{1}{2}$	175,9	—	$27\frac{1}{2}$	449,1
$10\frac{1}{2}$	—	—	$28\frac{1}{2}$	—
$11\frac{1}{2}$	—	—	$29\frac{1}{2}$	475,3
$12\frac{1}{2}$	—	—	$30\frac{1}{2}$	489,0
$13\frac{1}{2}$	—	—	$31\frac{1}{2}$	501,1
$14\frac{1}{2}$	—	—	$32\frac{1}{2}$	513,9
$15\frac{1}{2}$	—	—	$33\frac{1}{2}$	527,2
$16\frac{1}{2}$	—	—	$34\frac{1}{2}$	538,3
$17\frac{1}{2}$	304,1	—		

Es ist von hohem Interesse, daß nur einfache R- und P-Zweige beobachtet worden sind. Wenn nämlich das C-Niveau als ein $^2\Sigma$-Zustand zu deuten wäre, müßte eine Störung der Rotationsstruktur vorhanden sein, indem, wie Hulthén* gezeigt hat, die eine Komponente F_1 der Rotationsdublette untergedrückt oder instabil wird. In der vorläufigen Mitteilung, die sich auf Aufnahmen bei kleinerer Dispersion, als uns jetzt zur Verfügung steht, stützte, wurde der zurückgehende P-Zweig als diese fehlende Komponente gedeutet. Es lag um so näher, eine derartige Erklärung zu geben, weil, wie oben beschrieben ist, der P-Zweig in der Nähe der Nullage bei $P(23\frac{1}{2})$ zufällig ein Intensitätsminimum aufweist.

Die Kombinationsdifferenzen $\Delta_2 F'(J)$ der Tabelle 5 gestatten keine für die ganze Rotationstermfolge geltende Formeldarstellung. Die bei niedrigem Druck stabilen Rotationsterme ($K \leqq 9$) lassen sich aber sehr genau nach den Messungen von Mulliken durch folgende Formel darstellen:

$$F_2(K) = 4{,}78 \cdot K(K+1) - 7{,}27 \cdot 10^{-4} \cdot [K(K+1)]^2 - 2{,}22 \cdot K,$$

wo $J = K - \frac{1}{2}$ und wo $2{,}22 \cdot K$ den Aufspaltungsterm der magnetischen Wechselwirkung zwischen Kernrotation und Elektronendrall angibt. Für die bei höherem Druck hinzutretenden Rotationsterme ($K > 9$) bekommt man:

$$F(K) = 4{,}61 \cdot K(K+1) - 1{,}88 \cdot 10^{-4} \cdot [K(K+1)]^2 - 16.$$

Die Störung des C-Zustandes tritt hiernach als eine Vergrößerung des Kernabstandes (r_0 wird um 0,03 Å geändert) und eine Umlagerung des Elektronensystems hervor. Es ist aber hier hervorzuheben, daß infolge der kleinen Dublettaufspaltung des Normalzustandes N ($F_1 - F_2 = 0{,}044 \cdot K\ \mathrm{cm}^{-1}$) es unmöglich wird zu entscheiden, ob die Rotationsterme für $K > 9$ zu der Termfolge F_1 oder F_2 gehören.

Durch die bei hohen Wasserstoffdrucken beobachtete Entwicklung der 0—0-Bande und die neuen Bandenkanten wird also festgestellt, daß der C-Zustand sehr stabil ist, d. h. eine große Dissoziationsenergie hat. Die Ursache der anomalen Verhältnisse des C-Zustandes — von fehlenden Dublettkomponenten abgesehen — liegt also wahrscheinlich, wie unten näher entwickelt werden soll, im Vorhandensein eines störenden Elektronenzustandes.

§ 3. Die Analyse des Spektrums des CaH ist jetzt so weit fortgeschritten, daß man aus den Kernschwingungsniveaus approximative Dissoziationswerte berechnen kann. Unter der Annahme, daß der Normalzustand N aus einem normalen Wasserstoffatom und einem normalen

* E. Hulthén, Phys. Rev. **29**, 97, 1927.

Calciumatom (^1S) entsteht, lassen sich die Dissoziationswerte der A-, B- und D-Zustände mit einer Genauigkeit, die den Fehlergrenzen entsprechen, dem Niveau ^3P des Calciumatoms zuordnen. Der aus den diffusen Kantenlagen des C-Systems extrapolierte D-Wert (15000 cm^{-1}) ist aber nicht ganz zuverlässig. Die nächstliegende Möglichkeit würde sein, diesen Zustand mit dem ^3S-Zustand des Ca-Atoms in Beziehung zu setzen. Man bekommt dann einen Dissoziationswert des C-Zustandes von 18000 cm^{-1}.

Um die Verhältnisse besser zu überblicken, sind in Fig. 6 die Potentialkurven $V(r)$ sämtlicher bekannten Elektronenzustände des Calciumhydrids nach der Methode von Morse* eingetragen. Die dabei benutzten

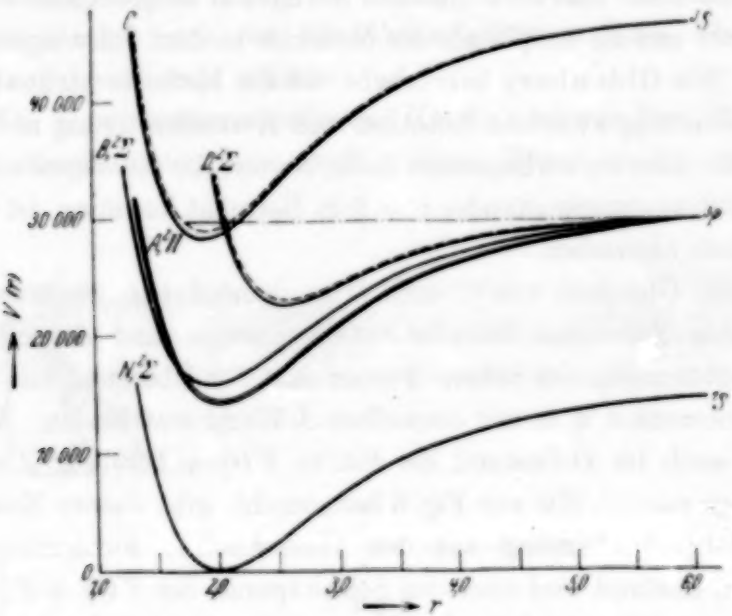


Fig. 6.

Konstanten (a, D) sind aus den folgenden Daten der Elektronenterme berechnet worden:

Elektronenterm				
A: $r_0 = 2{,}00 \cdot 10^{-8}$ cm, $\omega_0 = 1333\,cm^{-1}$, $\omega_0 x = 20\,cm^{-1}$, $D = 15000\,cm^{-1}$				
B	1,97	1285	20	14500
C	1,89	1450	22	18000
D	2,58	1150	33	7000
N	2,01	1299	19,5	15000**

Nach der Darstellung in Fig. 6 läßt sich nun die oben erwähnte Störung des C-Systems als eine Prädissoziationserscheinung zwischen den C- und

* Ph. M. Morse, Phys. Rev. **34**, 57, 1929.

** Der aus den Kernschwingungstermen berechnete D-Wert (15000 cm^{-1}) des Normalzustandes N stimmt mit dem von Watson (Phys. Rev. **34**, 372, 1929) aus den Rotationstermen berechneten D-Wert (1,9 Volt) überein.

D-Termen nach der Theorie von Franck und Sponer* deuten. Innerhalb des Störungsgebietes sind die einander durchkreuzenden Potentialkurven ziemlich gut festgestellt, weil hier der Schnittpunkt sich auf dem inneren steilen Zweige des D-Termes und in der Nähe des Minimums des C-Termes befindet. Um den Störungsverlauf in Einzelheiten beurteilen zu können, müssen wir auch den Einfluß der Rotationsenergie berücksichtigen. In dem C-Term sind deshalb nach einer Methode von Oldenberg** die Termwerte der Rotationsenergie $F(r)$ für $J = 10\frac{1}{2}$ hinzugefügt. Man bekommt also nach dieser Summation eine Kurve $V(r) + F(r)$ (in Fig. 6 gestrichelt eingetragen), die einem schwingenden und auch rotierenden Molekül entspricht. Das im C-Zustand horizontal eingetragene Niveau gibt den Termwert und die Amplitude des Moleküls in dem Schwingungszustand $v = 0$ an. Wie Oldenberg hervorhebt, ist die Methode nicht streng, weil die Wechselwirkung zwischen Rotation und Kernschwingung nicht berücksichtigt wird. Aber im vorliegenden Falle, wo nur die niedrigsten Rotationszahlen des Schwingungszustandes $v = 0$ in Betracht kommen, ist von dieser Ungenauigkeit abzusehen.

Um einen Übergang von C nach D zu ermöglichen, muß das Molekül in den beiden Zuständen dieselbe totale Energie und denselben Kernabstand im Störungsgebiet haben. Ferner muß der Übergang mit Erhaltung des Impulsmomentes, d. h. mit demselben J-Werte stattfinden. Aus diesem Grunde ist auch im D-Zustand die Kurve $V(r) + F(r)$ für $J = 10\frac{1}{2}$ gestrichelt eingetragen. Wie aus Fig. 6 hervorgeht, gibt unsere Konstruktion eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Forderungen. Das Molekül im C-Zustand wird über den Schnittpunkt der $V(r) + F(r)$-Kurven in den D-Zustand übergeführt. In diesem Zustande wird das Molekül dann nach der Dissoziation versetzt, weil seine Energie gerade im Niveau der Dissoziationsgrenze des D-Zustandes liegt. Die bei hohem Drucke beobachtete Entwicklung des ganzen C-Systems kann jetzt nach Stenvinkel*** dadurch erklärt werden, daß die Moleküle durch die mit dem Wasserstoffdruck gesteigerte Stoßzahl allmählich zu energiereicheren Zuständen erregt werden.

Gegen diese Erklärung wendet sich Herzberg****, indem er als eine andere Alternative die von Oldenberg näher dargelegte Theorie des Molekülzerfalls durch reine Rotation heranzieht. Dabei wird aber die Existenz

---

* J. Franck u. H. Sponer, Gött. Nachr. 1928, S. 241.
** O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **56**, 563, 1929.
*** G. Stenvinkel, **ebenda 62**, 201, 1930.
**** G. Herzberg, Nature **126**, 239, 1930.

der höheren Kernschwingungszustände des Moleküls im C-Zustand nicht berücksichtigt, die eine derartige Deutung sofort ausschließt.

Man kann also gemäß den Potentialkurven der C- und D-Zustände genügend genau feststellen, daß die Störung der 0—0-Bande des C-Systems in der Nähe von $J = 10\frac{1}{2}$ eintreten muß. Um die feineren Einzelheiten des Intensitätsverlaufs der Photometerkurven Fig. 4 b, b′ zu deuten, muß man noch höhere Forderungen, als vorläufig möglich ist, an die Genauigkeit der Konstruktion der Potentialkurven stellen. Der Intensitätsverlauf bei hohem Druck deutet vielmehr darauf hin, daß der Störungspunkt erst bei $J = 13\frac{1}{2}$ eintritt. Wenn dies der Fall ist, kann man die rasche Intensitätsabnahme von $R(9\frac{1}{2})$ bis $R(12\frac{1}{2})$ im Sinne der wellenmechanischen Betrachtung, nach der die Potentialkurven ihren Charakter als distinkte Linien verlieren, erklären.

§ 4. Die Konkavgitteraufstellung. Kürzlich ist von Prof. E. Hulthén ein Rowlandkonkavgitter von dem größten Typus im hiesigen Institut

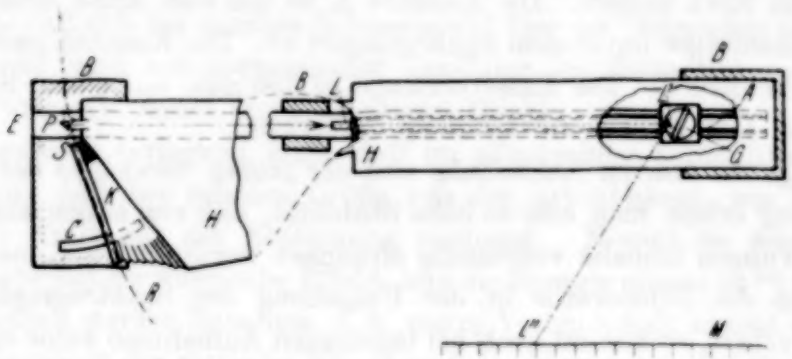


Fig. 7.

aufgestellt worden. Das Gitter ist von der Königl. Schwedischen Akademie der Wissenschaften zur Verfügung gestellt. Das Gitter hat eine gestrichelte Fläche von $15 \times 5\,\text{cm}^2$ mit 20000 Furchen/Zoll. Der Krümmungshalbmesser beträgt 21 Fuß und die Dispersion erster Ordnung ist 1,95 Å/mm. Die Lichtintensität ist wesentlich größer auf der einen Seite der Gitternormale. Der Spektrograph ist im Keller des Instituts nach der Eagleschen Methode aufgestellt.

Die Anordnung ist in Fig. 7 von oben dargestellt. Der Spektrograph ist auf einem starken, 7 m langen H-förmigen Eisenträger E aufgebaut. Der Eisenträger ist an den Enden und in der Mitte in große Betonfundamente B eingemauert. Um Erschütterungen zu entgehen, sind die Fundamente von dem umgebenden Zementfußboden durch zwei Zwischenlager — das eine aus Blei, das andere aus Gummi — isoliert.

Das Licht fällt senkrecht gegen den Träger ein und wird mit einem totalreflektierenden 45°-Prisma P auf den Spalt S geworfen. Indem man das Prisma vor den Spalt stellt, wird eine bessere Kontrolle über den Strahlengang im Spektrographen geboten. Der Spalt ist drehbar, um ihn parallel zu den Gitterfurchen stellen zu können. Das Gitter ist auf einem Wagen G montiert, der längs zwei 2 m langen Stahlschienen A—A rollt, und ist mit einem auf dem Wagen montierten Motor um eine vertikale Achse drehbar. Um die Gitterdrehungen zu kontrollieren, wird ein Lichtstrahl aus der Glühlampe L nach Reflexion an einem auf dem Gitterhalter fest angeordneten ebenen Spiegel L' auf die Skale M fokussiert. Um einen effektiven Schutz gegen Temperaturschwankungen in der Umgebung zu erhalten, ist das Gitter in einem 2 m langen Thermostaten, der etwa 400 Liter Wasser enthält, eingeschlossen. Der Thermostat sowie der ganze Spektrograph sind außerdem von der Umgebung durch einen lichtdichten und wärmeisolierenden Kasten H aus doppeltwandigem Sperrholz mit Zwischenfüllung aus Kork isoliert. Die Kassette K ist um eine Achse drehbar, die in dem Eisenträger unter dem Spalt gelagert ist. Die Kassette gleitet über eine Stahlschiene C. Die Kassettenlänge ist 750 mm, was einem Spektralgebiet von 1500 Å in erster Ordnung entspricht.

Infolge der starren Aufstellung und des großen Gewichtes der ganzen Vorrichtung erhält man eine so hohe Stabilität, daß von außen kommende Erschütterungen beinahe vollständig eliminiert werden. Wenn man dafür sorgt, daß die Temperatur in der Umgebung des Spektrographen nur um 0,5° variiert, so kommt auch bei tagelangen Aufnahmen keine sichtbare Verschiebung der Spektrallinien vor. Als ein Beispiel hierfür sei nur erwähnt, daß bei zehnstündigen Aufnahmen in den beiden ersten Ordnungen die theoretische Auflösung des Gitters (100000 bzw. 200000) wirklich erreicht wird.

Zum Schluß will ich Herrn Prof. E. Hulthén, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gegeben hat, für förderndes Interesse meinen herzlichsten Dank sagen.

Stockholm, Physikalisches Institut der Hochschule, März 1931.

Das Vorzeichen des quadratischen Starkeffekts.

Von **K. F. Herzfeld** in Baltimore Md., Ver. Staaten von Nordamerika.

(Eingegangen am 12. März 1931.)

Ein starrer Rotator mit horizontaler Achse hat im Schwerefeld eine größere Energie als ohne Feld (positiver quadratischer Starkeffekt), ein harmonischer Oszillator kleinere Energie. Das Vorzeichen hängt von der Steilheit ab, mit der die rücktreibende Kraft mit wachsender Entfernung zunimmt. Für lineare Bewegung liegt die Grenze bei z^5 für die rücktreibende Kraft.

Diese Notiz hat ihren Ursprung in einer Diskussion mit Professor R. W. Wood über das Vorzeichen des Starkeffekts zweiter Ordnung. Prof. Wood erwähnte, daß ein starrer Rotator (sich überschlagendes Pendel) mit vertikaler Bahnebene im Schwerefeld eine erhöhte Energie (positiver Starkeffekt zweiter Ordnung) hat, weil es infolge der vergrößerten Schnelligkeit in der unteren Bahnhälfte dort kürzer verweilt, als in der oberen, so daß sich der mittlere Schwerpunkt *über* der Bahnachse befindet*. Andererseits wird ein harmonischer Oszillator im Zeitmittel nach *unten* gezogen und gibt daher einen negativen Effekt.

Genauere Überlegung zeigt, daß im allgemeinen beide Effekte auftreten, und daß ihre relative Größe von der Art abhängt, wie die rücktreibende Kraft mit der Entfernung zunimmt. Nimmt sie sehr schnell zu, so überwiegt der kinetische Effekt, und die Energie nimmt zu** (Extremfall unendlich starker Zunahme, d. h. starre Verbindung); nimmt sie wenig zu, so überwiegt der statische Effekt und das Vorzeichen des Starkeffekts ist negativ. Die Grenze (quadratischer Starkeffekt null) muß zwischen dem Gesetz der quasielastischen Kraft und dem der starren Stange liegen.

Wir nehmen eine geradlinige (eindimensionale) Bewegung in der Richtung der z-Achse (Feldrichtung) an*** und zeigen, daß die Grenze bei einer potentiellen Energie der rücktreibenden Kräfte $\sim z^6$ liegt.

Es sei die ungestörte Bewegung ohne Feld gegeben durch eine Hamiltonsche Funktion

$$H_0 = \frac{1}{2m} p^2 + V(z) = W_0; \quad p = m\dot{z}. \tag{1}$$

---

* Siehe z. B. W. Alexandrow, Phys. ZS. **22**, 258, 1921.

** Das entspricht dem Diamagnetismus.

*** Das Analogon des starren Rotators ist hier ein Punkt, der (im ungestörten Problem) kraftfrei zwischen zwei reflektierenden Wänden hin- und herfliegt. Auch hier *hebt* das Ausschalten des Feldes den mittleren Schwerpunkt wegen der schnelleren Bewegung im unteren Teil des Raumes.

Die Integration liefere unter Einführung der Winkelvariablen I_0, ω_0

$$z = \sum_{-\infty}^{\infty} A_\tau e^{2\pi i \tau \omega_0}. \tag{2}$$

Hat man nun eine Störungsfunktion

$$eFH_1 + e^2F^2H_2$$

(F Stärke des äußeren Feldes), so hat man erst H_1 in eine Fourierreihe nach ω_0 zu entwickeln*. Da die Störungsfunktion eFz ist, so ist

$$H_1 = z = (2), \quad H_2 = 0.$$

Wir nehmen an, daß die Bewegung symmetrisch ist,

$$A_0 = 0, \quad \bar{z} = \bar{H}_1 = 0.$$

D. h. wenn wir die Energie schreiben

$$W = W_0 + eFW_1 + e^2F^2W_2,$$

so ist W_1 (Starkeffekt erster Ordnung) null.

W_2 ist nach Born (23)

$$W_2 = -\sum_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{dJ} \frac{|A_\tau|^2}{\nu_0}. \tag{3}$$

Wenn W_2 gleich null sein soll, und zwar für alle Werte von J, so ist das am einfachsten dann der Fall, wenn für alle τ gilt

$$|A_\tau|^2 = \nu_0 |C_\tau|^2, \tag{4}$$

mit C_τ unabhängig von I. Dann wird also

$$z = \sqrt{\nu_0} \sum C_\tau e^{2\pi i \tau \omega}, \tag{5}$$

$$\dot{z} = \nu_0^{3/2} 2\pi i \sum C_\tau \cdot \tau \cdot e^{2\pi i \tau \omega}, \tag{5'}$$

und das Phasenintegral wird

$$J_0 = \oint m \dot{z}\, dz = \int_0^1 m \dot{z} \frac{dz}{d\omega} d\omega = 4\pi^2 m \nu_0^2 \sum |C_\tau|^2 \tau^2. \tag{6}$$

Mit der Abkürzung

$$B^2 = 4\pi^2 m^2 \sum |C_\tau|^2 \tau^2 \tag{7}$$

und der Gleichung

$$\frac{dH_0}{dJ_0} = \nu_0 = \frac{\sqrt{J_0}}{B} \tag{8}$$

folgt dann

$$H_0 = \frac{2}{3B} J_0^{3/2} + \text{const} = W_0. \tag{9}$$

* M. Born, Vorlesungen über Atommechanik, Berlin 1925, S. 291.

Führt man (5), (5'), (8), (9) in (1) ein, so ergibt sich

$$\frac{2}{3B} J_0^{3/2} = -\frac{2\pi^2 m}{B^3} J^{3/2} \Big(\sum_\tau C_\tau \tau e^{2\pi i (\tau \omega_0)} \Big)^2 + V(z), \tag{10}$$

$$z \sim \frac{J^{1/4}}{\sqrt{B}},$$

woraus folgt, daß die Gleichung sich mit

$$V = \alpha z^6$$

erfüllen läßt, wobei die C sich durch Vergleich der Fourierkoeffizienten in

$$\tfrac{2}{3} B^2 = -2\pi^2 m \big(\sum C_\tau \tau e^{2\pi i \tau \omega_0} \big)^2 + \alpha \big(\sum C_\tau e^{2\pi i \tau \omega_0} \big)^6$$

bestimmen lassen.

Setzt man im allgemeinen jetzt in (1)

$$V = \alpha z^{2s} \tag{11}$$

und integriert die Gleichung durch

$$z = f(J) \sum C_\tau e^{2\pi i \tau w}, \tag{12}$$

so folgt aus der Bewegungsgleichung

$$m \ddot{z} + 2s\alpha z^{2s-1} = 0$$

$$\nu^2 f \sim f^{2s-1} \quad \text{oder} \quad \nu = \gamma f^{s-1}. \tag{13}$$

Aus $V = \alpha z^{2s}$ folgt V und damit

$$H_0 \sim f^{2s}. \tag{14}$$

Andererseits folgt aus

$$\frac{dH}{dJ} = \nu \tag{15}$$

und (13) und (14)

$$f^{2s-1} \frac{df}{dJ} \sim f^{s-1}, \quad \text{oder} \quad f^{s+1} \sim J,$$

oder

$$f = \beta J^{\frac{1}{s+1}}, \quad (\beta > 0).$$

Dann wird

$$H_1 = z = \beta J^{\frac{1}{s+1}} \sum C_\tau e^{2\pi i \tau w},$$

und nach (3)

$$\left.\begin{aligned} W_2 &= -\sum \frac{d}{dJ} \frac{\beta^2 J^{\frac{2}{s+1}}}{\gamma \beta^{s-1} J^{\frac{s-1}{s+1}}} C_\tau^2 \\ &= \frac{s-3}{s+1} J^{2\frac{1-s}{1+s}} \frac{\beta^{3-s}}{\gamma} \sum C_\tau^2, \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

d. h., wie behauptet

$$W_2 > 0 \quad \text{für} \quad s > 3,$$
$$W_2 < 0 \quad ,, \quad s < 3.$$

Man kann gegen die ganze Überlegung einwenden, daß es auch beim starren Pendel Bewegungen mit negativem Starkeffekt gibt, nämlich diejenigen, in denen sich das Pendel nicht überschlägt. Aber dann ist natürlich die Methode der Störungsrechnung unanwendbar, die voraussetzt, daß die ungestörte Energie W_0 groß gegen die Störungsenergie ist.

Baltimore Md., U. S. A., Physikalisches Laboratorium der Johns Hopkins University.

Über die Beteiligung von Protonen an der Elektrizitätsleitung in Metallen.

Von **D. P. Smith** in Princeton.

(Eingegangen am 24. Februar 1931.)

Es werden Beobachtungen über die eigentümliche Elektrizitätsleitung von mit Wasserstoff beladenem Palladium mitgeteilt, und das Wesen dieser Leitung wird in Zusammenhang mit neuen Angaben von Coehn und Specht besprochen.

In der kürzlich* unter obigem Titel erschienenen Abhandlung von Coehn und Specht ist betreffs der elektrolytischen Okklusion von Wasserstoff durch Palladium die Beobachtung gemacht worden, daß „mit zunehmender, durch die höhere Stromdichte erzwungener Wasserstoffaufnahme der Widerstand sich nicht, wie bisher festgestellt, vergrößert, sondern verringert".

Diese damals als Mitleitung („supplementary conduction") bezeichnete Erscheinung ist schon vor mehreren Jahren beobachtet und nach verschiedenen Richtungen hin verfolgt worden**. Da nun die Resultate jener Versuche die schönen Befunde von Coehn und Specht in einigen Beziehungen ergänzen und da außerdem gewisse Bemerkungen zu den von diesen Autoren gezogenen Schlüssen nicht ohne Belang sein dürften, so sei die Sache noch kurz erörtert.

Von den bei den eben zitierten Untersuchungen festgestellten Tatsachen seien zunächst folgende hervorgehoben. Die Mitleitung des Wasserstoffs läßt sich nur bei dünnen Kathoden beobachten, muß also bei einer mäßigen Entfernung von der Kathodenfläche bis auf einen vernachlässigbaren Betrag abnehmen. Auch sie ist eine nur vorübergehende Erscheinung, die nach Öffnung des elektrolytischen Stromes rasch abklingt. Bei Kathoden jedoch, welche noch keine beträchtliche Menge Wasserstoff aufgenommen haben, wird das Abklingen nicht von Wasserstoffabgabe begleitet. Ist endlich eine Kathode durch lebhaftes Elektrolysieren übersättigt worden, so ruft eine jede Veränderung der Stromdichte momentan eine solche der Mitleitung hervor, die auch von einer im selben Sinne stattfindenden Veränderung der Drahtlänge begleitet wird.

---

* A. Coehn u. W. Specht, ZS. f. Phys. **62**, 1, 1930.

** D. P. Smith u. F. H. Martin, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2577, 1916; E. A. Harding u. D. P. Smith, ebenda **40**, 1508, 1918; D. P. Smith, Proc. Nat. Acad. Amer. **7**, 28, 1921.

Es scheint also die Mitleitung durch die Anwesenheit einer vergänglichen Wasserstoffgestalt bedingt zu sein, welche eine Ausdehnungskraft ausübt und welche fortwährend in eine andere, unbewegliche Gestalt übergeht. Da nun diese zweite, unbewegliche Art Wasserstoff keine Mitleitung verursacht, ihre Bildung vielmehr die schon von Graham und Becker (1869) anerkannte, verhältnismäßig dauerhafte Vergrößerung des Widerstandes hervorbringt, so liegt die Annahme nahe, es verschwinde die erstbetrachtete bewegliche Gestalt, indem sie sich mit dem einschließenden Metall zu einem Gitter veränderlicher Zusammensetzung, einer sogenannten festen Lösung, verbindet. Diese Annahme ist ebenfalls von mehreren Forschern, zuerst wohl von Roozeboom und Hoitsema*, zur Erklärung verschiedener beim System Palladium—Wasserstoff beobachteten Tatsachen herangezogen worden, stellt also keine ad hoc gemachte Voraussetzung dar.

In betreff des Wesens der beweglichen, die Mitleitung anscheinend bedingenden Wasserstoffgestalt sowie des Leitungsmechanismus wurde durch sich größtenteils auf die oben angeführten Tatsachen beziehende Betrachtungen eine Auffassung erreicht, die wir mit folgenden Sätzen ausdrücken möchten:

1. Wie an der Oberfläche besteht auch im Innern des Metalls das sich schnell einstellende Gleichgewicht

$$H \rightleftarrows H^+ + \text{Elektron},$$

welches sich je nach dem am Orte herrschenden Potential verschiebt.

2. Durch das dem Meßstrom entsprechende Potentialgefälle werden also Konzentrationsgefälle sowohl der Ionen als auch der neutralen Atome hervorgebracht. Diese veranlassen ihrerseits Diffusionsvorgänge, welche die Mitleitung vermitteln.

Um dies plausibel zu machen, kann man von der offenbar statistischen Art der Erscheinung absehen und den Mechanismus der Mitleitung sich einfach folgendermaßen vorstellen: Es geben Wasserstoffatome an Stellen positiveren Potentials a) an das Metall Elektronen ab. Die entstehenden positiven Ionen bewegen sich von dem dem Meßstrom angehörigen Potentialgefälle sowie vom Konzentrationsgefälle getrieben bis zu Stellen negativeren Potentials, b), um dort dem Metall Elektronen zu entnehmen. Das Verschwinden von Wasserstoffatomen bei a) und ihre Erzeugung bei b) verursachen ein Konzentrationsgefälle, wodurch eine Diffusion der neutralen

* (Roozeboom u.) C. Hoitsema, ZS. f. phys. Chem. **17**, 1, 1895.

Atome nach einer der Bewegung der positiven Ionen entgegengesetzten Richtung hin zustande kommt. Es werden also Elektronen fortwährend als Bestandteile der neutralen Atome transportiert, während gleichzeitig die ledigen Träger, die positiven Ionen, zurückbefördert werden. Wie unten gezeigt wird, ist es für die Leitung nicht wesentlich, daß gerade beim Wasserstoff die positven Ionen wohl Protonen sind.

Aus der eben geschilderten Auffassung lassen sich nun einige Folgerungen ziehen, welche durch den Versuch leicht zu prüfen sind.

Erstens ersieht man, daß eine solche durch die Diffusion bedingte Elektrizitätsleitung dem Ohmschen Gesetz nicht Folge leisten kann, sondern vielmehr, nach Art der im Geisslerschen Rohre stattfindenden Leitung, eine Abhängigkeit des Widerstandes von der Stromstärke zeigen muß. Eine derartige Abhängigkeit ist auch gefunden worden*, und zwar eine sehr ausgeprägte. Bei zwei nach der Methode des Spannungsabfalls erhaltenen Versuchsreihen hat eine Verminderung der Stromstärke um 50% eine solche des Widerstandes um 30 bzw. um 42% hervorgerufen, während bei Wiederherstellung der ursprünglichen Stromstärke der Widerstand in beiden Fällen sofort den früheren Wert von neuem angenommen hat. Es müssen also die die Mitleitung vermittelnden Elektrizitätsträger solche sein, welche während des Stromdurchganges erzeugt werden, jedoch mit einer zur Erhaltung höherer Stromdichten nicht ausreichenden Geschwindigkeit.

Auch läßt sich erwarten, daß bei Metallen, welche nur wenig Wasserstoff aufnehmen, sich eine Mitleitung ergeben dürfte, ohne daß sie von der einer Gitterbildung zugeschriebenen Vergrößerung des Widerstandes begleitet würde. Diese Erwartung ist bei Platin bestätigt worden**, bei welchem sogar der ursprüngliche Widerstand des Metalls erniedrigt wird.

Endlich ist auch bei Sauerstoff die aus der Analogie vorhergesehene Mitleitung gefunden worden. Bei anodischer Behandlung des Palladiums ist nämlich eine kleine, jedoch ganz deutliche Widerstandsverminderung wahrzunehmen, welche von der beim Wasserstoff beobachteten sich nur der Größe nach unterscheidet. In diesem Falle wird kaum von Protonen die Rede sein, doch gibt es keinen Grund, einen von dem für den Wasserstoff vermuteten prinzipiell verschiedenen Leitungsmechanismus anzunehmen. Nur sind natürlich beim Sauerstoff sowohl die Ionen wie auch die neutralen Atome schwer beweglich, woraus sich die Kleinheit der Leitung erklärt.

---

* D. P. Smith, Proc. Nat. Acad. Amer. **7**, 28, 1921.

** E. A. Harding u. D. P. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1508, 1918.

Zur Beantwortung der Frage, ob okkludierter Wasserstoff sich auch zum Teil in der Form von Molekülen vorfindet, gewähren die obigen Befunde kaum Anhaltspunkte. Da aber die leichte gegenseitige Umsetzbarkeit der Ionen und Moleküle, in Gegenwart von Palladium, durch bekannte Elektrodenerscheinungen erwiesen ist und da außerdem Wasserstoffatome bei Berührung mit Palladium sich sehr rasch zu Molekülen verbinden*, so wird man kaum daran zweifeln können, daß sich auch Moleküle mit den okkludierten Atomen und Ionen im Gleichgewicht befinden. Nimmt man das nun an, wie schon früher geschehen, so stellt sich der bewegliche, noch nicht zu einer festen Lösung verbundene Wasserstoff als ein teilweise dissoziiertes Gas dar, worin auch ionisierte Atome vorhanden sind.

Wenden wir uns endlich zum Vergleich der von Coehn und Specht erhaltenen Resultate, so sind diese durchaus mit denjenigen der eben besprochenen Versuche verträglich. Auch scheinen die von den genannten Autoren gegebenen Deutungen ihrer Befunde mit der oben geschilderten Auffassung, soweit es sich um den Zustand des absorbierten Wasserstoffs handelt, bis auf die Anwesenheit einer festen Lösung im Einklang zu sein. Nur mögen einige Worte in bezug auf die von ihnen gegen ihre eigenen Schlüsse erhobenen Bedenken hinzugefügt werden.

Erstens bemerken sie, daß „es vielleicht nicht angängig ist, den Begriff der teilweisen Dissoziation auf eine Lösung in einem festen Metallgitter anzuwenden". Zu diesem Einwand mag bemerkt werden, daß es gar nicht nötig ist, das Bestehen des dissoziierten Wasserstoffs innerhalb des Metallgitters anzunehmen. Dagegen läßt die Langsamkeit der Vergrößerung des Widerstandes eher vermuten, daß die Bildung der festen Lösung erst durch Diffusion in das Gitter hinein zustande kommt, während der leitende, dissoziierte Wasserstoff zwischen den Kristalliten verbleibt. Für eine solche Deutung lassen sich viele Belege anführen, worauf bei anderer Gelegenheit näher eingegangen werden soll. Hier sei nur gesagt, daß das zuerst von Graham und seither von manchen anderen bemerkte Inaktivwerden des Palladiums gegen gasförmigen Wasserstoff sehr wahrscheinlich dadurch zu erklären ist, daß das Gas nur dann von dem Metall rasch aufgenommen wird, wenn dieses sich in einem aufgelockerten Zustand befindet, in der Art, daß die sich zwischen den Kristalliten befindenden Klüfte das Eindringen des molekularen Wasserstoffs erlauben und dadurch die von den Kristalliten zur Aufnahme des Gases angebotene Oberfläche enorm vergrößern. Zur Aufnahme des durch die Elektrolyse entstehenden einatomigen

* K. F. Bonhoeffer, ZS. f. phys. Chem. **113**, 199, 1924.

Wasserstoffs bzw. der Protonen genügen wohl viel kleinere Spalten, die auch im nicht aufgelockerten Metall vorhanden sind, weshalb ein Inaktivwerden gegen elektrolytischen Wasserstoff noch nie beobachtet worden ist. Zur Beantwortung der hier einschlägigen Fragen wird hoffentlich eine sich zurzeit im Gange befindende Untersuchung über die Einflüsse der Dichte und der Korngröße des Metalls beitragen.

Weiter machen Coehn und Specht darauf aufmerksam, daß eine bedeutende Abweichung besteht zwischen der Wärmetönung, die man für die Absorption des Wasserstoffs im Palladium gefunden hat, und derjenigen, welche aus bekannten Daten berechnet wird, wenn es sich bei der Lösung um Aufspaltung des Wasserstoffmoleküls in die Atome und weiterhin um Ionisation der Atome in Proton und Elektron handelt. Auch dieser Einwand verschwindet bei Annahme der Bildung einer festen Lösung, welche im Gleichgewichtszustand den Hauptteil des absorbierten Wasserstoffs enthält. Es ist nämlich die Absorption des Wasserstoffs beim Eisen sowie bei manchen anderen Metallen* ein endothermischer Vorgang, während beim Palladium und beim Tantal, welche beide beträchtliche Mitleitungen zeigen**, die Aufnahme sich schwach exothermisch vollzieht. Aller Wahrscheinlichkeit nach sind also in den letztgenannten Fällen die großen positiven Wärmetönungen der Dissoziation und der Ionisation durch eine negative Bildungswärme der festen Lösung größtenteils, jedoch nicht gänzlich, aufgehoben, während beim Eisen und seinen Genossen die negative Lösungswärme sogar überwiegt.

In Betreff des Wesens der Mitleitung weichen die Anschauungen von Coehn und Specht augenscheinlich viel weiter von den unsrigen ab. Die Verschiedenheiten zwischen den beiden Auffassungen sind folgende:

1. Coehn und Specht betrachten offenbar die Mitleitung einfach als Protonenleitung, also etwa als eine durch das Potentialgefälle verursachte Strömung der Protonen. Wir haben dagegen die Bewegung der positiven Ionen, welche beim Wasserstoff wohl Protonen sein dürften, als von mehr nebensächlicher Bedeutung betrachtet, erstens weil die Leitung beim Sauerstoff eine durchaus ähnliche Erscheinung darstellt, und zweitens weil die große Abweichung vom Ohmschen Gesetz einen derartigen einfachen Leitungsmechanismus ausschließt.

2. Die genannten Autoren stellen sich augenscheinlich die Temperaturabhängigkeit der betrachteten Leitung als derjenigen der gewöhnlichen

* A. Sieverts u. E. Bergner, Ber. d. D. Chem. Ges. **44**, 2399, 1911.
** E. A. Harding u. D. P. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1508, 1918.

Elektronenleitung vollkommen analog vor, schreiben sogar von einem negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes, welcher der Protonenleitung zugehören soll. Aus schon angegebenem Grunde halten wir diese Temperaturabhängigkeit für eine in erster Linie der Atomdiffusion zukommende Eigenschaft.

3. Coehn und Specht scheinen von der Bildung einer festen Lösung gänzlich abzusehen, während wir in diesen ungezwungene Erklärungen vieler schon besprochener Tatsachen zu erblicken glauben.

Ohne diese Verschiedenheiten weiter zu besprechen, soll noch auf eine Erwägung hingewiesen werden, welche vielleicht für die Auffassung der Mitleitung als Elektronentransport eine weitere Stütze liefern könnte. Betrachtet man nämlich den oben gedachten Leitungsmechanismus, so ist leicht einzusehen, daß bei Messung des Widerstandes, unter Benutzung von Gleichstrom, die Konzentrationsunterschiede bis zu recht bedeutenden Werten steigen können, die Mitleitung infolgedessen einen hohen Betrag erreichen kann. Benutzt man andererseits Wechselstrom, so wird die zur Anhäufung der Atome und Ionen nötige Zeit nicht gewährt und es kommen nur verhältnismäßig kleine Konzentrationsgefälle zustande, wodurch eine mäßige Mitleitung bedingt wird.

Nun ist es Coehn und Specht unter Benutzung von Wechselstrom gelungen (S. 257), den Widerstand des übersättigten Palladiums nur bis auf den 1,4fachen Wert desjenigen vom reinen Metall herabzudrücken, trotzdem sie mit Stromdichten von 3,2 Amp./cm^2 und noch höheren gearbeitet haben, während Harding und ich beim Gebrauch von Gleichstrom ein Widerstandsverhältnis von 1,35 bei einer Stromdichte von nur 3,81 Amp./dm^2 erhalten haben (Tabelle 2, Expt. C7, 2). Mit anderen Worten, wir haben ungefähr die gleiche Wirkung bei einer fast hundertfach kleineren Stromdichte bekommen. Da die Kathodendrähte in beiden Fällen denselben Durchmesser hatten (0,1 mm) und die sonstigen Versuchsbedingungen anscheinend recht ähnlich waren, so dürfte diese sehr bedeutende Abweichung einen Nachweis der eben angeführten Wirkung der Stromart darstellen.

Zum Schluß möchte ich die Meinung betonen, daß unter den verschiedenen einleuchtenden Befunden, welche die Untersuchungen von Coehn und seinen Mitarbeitern schon ergeben haben, gerade der erbrachte Nachweis der Mitführung des Wasserstoffs für das tiefere Verständnis dieses interessanten Erscheinungsgebiets sich als besonders wichtig erweisen dürfte.

Princeton, Frick Chemical Laboratory University, Februar 1931.

Die Evesche Konstante.

Von **Arno W. Reitz** in Graz.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 6. März 1931.)

Es werden Untersuchungen über die durch RaC-γ-Strahlen in Aluminium-, Zink- und Bleigefäßen ausgelösten Sekundärelektronen und ihre Absorbierbarkeit ausgeführt, sowie über den Einfluß, der der Umgebung bei Ionisationsmessungen vermöge ihrer Sekundärstrahlung zukommt. Dadurch wird es möglich, die Evesche Konstante neuerdings exakt zu bestimmen. — In einem Anhang wird kurz über die Ergebnisse von Hochflügen zur Untersuchung der Intensitätsverteilung der Hessschen kosmischen Ultrastrahlung mit der Höhe berichtet.

Einleitung. Wer heute in das Gebiet der Erforschung der *kosmischen Ultrastrahlung* einzudringen bestrebt ist, wird alsbald gewahr werden, daß die Messungen der einzelnen Forscher, die dieses Gebiet bearbeiten, hinsichtlich ihrer Absolutwerte, also quantitativ, immer noch mehr oder minder große *Abweichungen* untereinander zeigen. Kann man auch mit weitgehender Berechtigung nach dem Vorgang von Büttner* mit Hilfe von Korrekturen zu einer ziemlich befriedigenden Übereinstimmung der verschiedenen Angaben gelangen — wenn man von den Ergebnissen der Aufstiege mit dem Pilotballon von Millikan** absieht, die im Gegensatz zu seinen übrigen, übereinstimmenden Beobachtungen ganz aus der Reihe der Angaben aller übrigen Autoren herausfallen —, so muß doch auch jeder, der sich dauernd mit diesen Problemen beschäftigt, die erwähnte Unsicherheit unangenehm und störend empfinden und es kann nur Ziel gewissenhaften wissenschaftlichen Strebens sein, hierin je eher, je lieber Klarheit zu schaffen. Nebenbei darf nicht unerwähnt bleiben, daß R. A. Millikan in jüngster Zeit selbst versuchte, für die Abweichungen der Pilotballonbeobachtungen eine Erklärung zu geben***.

Vor allem sind es *zwei Ursachen*, die man für diese Abweichungen in den Angaben der Absolutwerte der kosmischen Ultrastrahlung verantwortlich zu machen hat. Die eine der beiden Ursachen ist in der *Unsicherheit* bei der Bestimmung der außerordentlich *kleinen Kapazität* der zur Beobachtung verwendeten Instrumente (Strahlungsapparate) zu suchen. Doch lassen sich nach der jüngst mitgeteilten Methode zur Kapazitäts-

---

* K. Büttner, Handb. d. Experimentalphys., Bd. XXV [I], S. 497, 1928.

** R. A. Millikan u. I. S. Bowen, Phys. Rev. **27**, 353, 1926 und R. A. Millikan u. R. M. Otis, ebenda **27**, 645, 1926.

*** R. A. Millikan, ebenda **36**, 1595, 1930.

eichung von Strahlungsapparaten nach V. F. Hess* Ergebnisse erzielen, die die Forderung nach Verläßlichkeit und Exaktheit weitgehend befriedigen.

Wenn man von den neuesten Untersuchungen mit dem Elektronenzählrohr** absieht, kann gesagt werden, daß die Erforschung der Ultrastrahlung ausschließlich auf der Methode beruht, die durch die Strahlung in einem *geschlossenen* Gefäß verursachte *Ionisation* zu untersuchen. Nach dem heutigen Stand der Forschung kommt für die Erklärung der Natur der kosmischen Ultrastrahlung außer der Alternative einer γ- oder β-Strahlung äußerster Härte (Ultra-γ bzw. Ultra-β-Strahlung) kaum eine Strahlenart in Frage, sind doch die Hypothesen einer H- oder α-Strahlung etwas in den Hintergrund der Diskussion getreten.

Somit spielen die Probleme der Auslösung und Eigenschaften einer *Sekundärstrahlung* in den Ionisationskammern naturgemäß eine ausschlaggebende Rolle und es ist ohne weiteres klar, daß Gestalt und Natur der verwendeten Ionisationsgefäße im beobachteten Ionisationseffekt zur Geltung kommen müssen. Daher hätten wir in der oft weitgehenden *Verschiedenheit der Strahlungsapparate* („Wulfsche, Wulf-Kolhörstersche und Kolhörstersche Apparate zur Messung der Ultrastrahlung", Hoffmannsche Hochdruckapparatur usw.) hinsichtlich des Systems, des Materials und der Gestalt und Anordnung im Innern die zweite Ursache für die oben erwähnten Abweichungen gefunden. Die ganze Entwicklung dieses Forschungsgebiets hat erst allmählich die große Bedeutung dieser Faktoren ins rechte Licht gerückt. Die außerordentlich kleine Intensität der Ultrastrahlung auf der Erdoberfläche gestaltet ein unmittelbares Studium der durch sie ausgelösten Sekundärstrahlung äußerst schwierig. Zudem ist man hier in der besonderen Lage, die *Versuchsbedingungen* mangels der Kenntnis und Zugänglichkeit der Quelle, sowie infolge der außerordentlichen Härte der Strahlung eigentlich *gar nicht* in der Hand zu haben. Man ist also gezwungen, auf die allerdings viel weniger durchdringende *radioaktive* γ-Strahlung zurückzugreifen, um mit ihrer Hilfe die Erscheinungen der Sekundärstrahlen, den Einfluß der Wände eines Ionisationsgefäßes also, zu ermitteln und dann mit entsprechender Vorsicht zurückzuschließen. Von den irdischen γ-Strahlen verschiedensten Ursprungs kommen naturgemäß die härtesten, die des Radium C, eventuell Thor C'' in Betracht.

Als charakteristische Konstante eines Ionisationsgefäßes, in der die erwähnten Einflüsse seiner Natur und Gestalt zur Geltung kommen, wird

---

* V. F. Hess u. A. Reitz, Phys. ZS. **31**, 284—288, 1930.

** W. Bothe u. W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **56**, 1929, Nr. 11/12.

seit Jahren die sogenannte *Evesche Zahl des Gefäßes*, die Ionisation der Innenluft durch Ra-γ-Strahlen unter bestimmten Normalbedingungen angegeben*. Und noch bis heute bildet die Bestimmung dieser Größe die einzige, zahlenmäßig erfaßbare, exakte Grundlage für einen Vergleich der Strahlungsapparate. Mittels der Eveschen Zahl ist es auch möglich, die Konstanz der Verhältnisse im Innern ein und desselben Apparats zu überwachen. Da zufolge der Abhängigkeit vom eingeschlossenen Luftvolumen Luftdruck und Temperatur in die Evesche Zahl eingehen, ist die Bestimmung dieses Wertes auch für die Prüfung des Dichthaltens der Strahlungsapparate von hoher Bedeutung**, solange besonders dieselben nicht, wie die neueren Instrumente der Firma Günther & Tegetmeyer, mit Aneroid und Thermometer versehen sind. Denkt man sich die Wände der Ionisationskammer immer dünner werdend, so muß damit auch der Effekt der Sekundärstrahlung abnehmen, so daß man zu einem *Grenzwert in Luft* gelangt, der *Eveschen Konstanten*, ein Wert, der offenbar von den Eveschen Zahlen (in Gefäßen) nicht unterschritten werden kann. Wird nun z. B. eine Evesche Zahl für einen Strahlungsapparat kleiner als die Evesche Konstante angegeben, so kann man umgekehrt schließen, daß andere Apparatekonstanten falsch bestimmt wurden — meistens ist es dann die Kapazität***.

Die Evesche Konstante hat auch sonst für eine Reihe von Problemen große Bedeutung, so für die Ionisierungsbilanz der Atmosphäre, den Gehalt der Erdkruste an radioaktiven Substanzen einerseits und den Emanationsgehalt der Luft andererseits, für den Wärmeeffekt der Ra-γ-Strahlung und verschiedene Ionisationserscheinungen.

A. S. Eve hat es in den Jahren 1906 bis 1914 unternommen, die in der Folge nach ihm benannte Konstante zu bestimmen****. Die Ionisation J an der Stelle A durch die γ-Strahlen eines Radiumpräparats P ist proportional der Radiummenge, die tatsächlich zur Wirkung gelangt und verkehrt proportional dem Quadrat der Entfernung der Stelle A von P. Die Ionisation J wird durch die in der Sekunde pro Kubikzentimeter in A entstehende Anzahl von Ionenpaaren N gemessen. Ist Q die vorhandene Ra-Gleichgewichtsmenge, deren γ-Strahlen aber durch ein Medium der Dicke d mit dem Absorptionskoeffizienten μ geschwächt werden, dann

---

* K. Büttner, Handb. d. Experimentalphys., Bd. XXV [I], S. 482ff., 489, 497, 1928.

** V. F. Hess u. A. Reitz, Phys. ZS. **31**, 287ff., 1930.

*** Siehe Formeln S. 267, erstes und zweites Kapitel, sowie V. F. Hess u. A. Reitz, Phys. ZS. **31**, 288, 1930.

**** A. S. Eve, Phil. Mag. **12**, 189, 1906; **22**, 551, 1911; **27**, 394, 1914.

ist $Q' = Q \cdot e^{-\mu d}$ die tatsächlich zur Wirkung gelangende Radiummenge. Ist λ der Absorptionskoeffizient der γ-Strahlen in Luft, dann errechnet sich die Ionisationsstärke*, das ist die Zahl der pro Kubikzentimeter und Sekunde entstehenden Ionenpaare nach der Formel

$$N = K \frac{Q'}{r^2} e^{-\lambda r}.$$

r bedeutet die Entfernung des Präparats vom Beobachtungsort A. Dies gilt exakt für die Annahme einer punktförmigen Strahlenquelle und einer ebensolchen Beobachtungsquelle. Sind die Dimensionen der Ionisationskammer nicht zu groß im Verhältnis zur Entfernung r, so darf die gleiche Formel mit genügender Annäherung angewendet werden. In der Praxis kann fast immer die Absorption in Luft vernachlässigt werden, da z. B. für eine Entfernung von einem Meter mit $\lambda = 0{,}000044\,\mathrm{cm}^{-1}$ der Faktor $e^{-\lambda r} = 0{,}9954 \sim 1$ wird.

K ist also jene Anzahl von Ionenpaaren, die (unter den dargestellten Voraussetzungen) von *den harten γ-Strahlen der mit einem Gramm Radium in Gleichgewicht stehenden Menge von* RaC in der *Entfernung von* 1 cm in der *Zeiteinheit pro Kubikzentimeter erzeugt werden*: Die *Evesche Konstante* (sie soll immer mit K bezeichnet werden, während unter K' die entsprechenden Größen in Gefäßen, die Eveschen Zahlen zu verstehen sind). Um allen Mißverständnissen, die da und dort aufkommen könnten, vorzubeugen, sei vorgeschlagen, in Zukunft zur Bestimmung Evescher Zahlen *ausschließlich* den *Ionisationseffekt* des RaC zu verwenden; als Einheit für den Strahler also die mit 1 g Radium im Gleichgewicht befindliche Menge RaC. Unter dieser Annahme wurde, wie bei fast allen anderen Autoren, auch hier gearbeitet. Dabei ist so stark durch Blei zu *filtern*, daß man sicher ist, nur die γ-Strahlen des RaC und — was man ja nicht vermeiden kann, wenn man nicht zu stark abschirmen will — die härteste Komponente der RaB-γ-Strahlung ($\mu = 0{,}57\,\mathrm{cm}^{-1}$ Al) als Ionisatoren zu benutzen. Der von RaB herrührende Anteil der γ-Strahlung spielt dabei nämlich schon bei einer Filterung von 6 mm Blei keine Rolle. Nach K. W. F. Kohlrausch** verhalten sich die Intensitäten der γ-Strahlung des RaB und RaC wie 1 : 14. Rechnet man die Absorption z. B. für 0,666 cm Blei (Äquivalentdicke für 3 mm Glas und 6 mm Bleifilterung), so erhält

* Ionisierungsstärken werden angegeben in J, das ist die Anzahl der pro Kubikzentimeter und Sekunde entstehenden Ionenpaare; ist also $N = 1\,J$, dann entsteht in jeder Sekunde in jedem Kubikzentimeter ein Ionenpaar.

** K. W. F. Kohlrausch, Mitt. a. d. Inst. f. Radiumforsch. Nr. 98. Wien. Ber. **126**, 698, 1917.

man für den Anteil des RaB ($\mu = 4{,}6$ cm) den Faktor $e^{-\mu d} = 0{,}0469$, für RaC den Wert $e^{-\mu d} = 0{,}7009$. Die wirksame Gesamtstrahlung setzt sich also zu $14 \cdot 0{,}7009 = 9{,}83$ Teilen aus den γ-Strahlen des RaC und zu $1 \cdot 0{,}0469 = 0{,}047$ Teilen (9,877 Teile als Einheit) aus den γ-Strahlen des RaB zusammen, mit anderen Worten, auf die RaC-γ-Strahlen entfallen 99,5% der wirksamen Gesamtstrahlung*.

Um K zu bestimmen, verwendete Eve eine Reihe ziemlich großer Ionisationskammern aus verschiedenen Metallen verschiedener Stärke und suchte so zu einem Grenzwert für Luft ohne Begrenzung durch materielle Wände zu gelangen**. Hierbei erscheint K *abhängig* von der *Natur* der Gefäßwände und der Gestalt der Kammer, sowie von *Druck* und *Temperatur* des Füllgases. Wären die Untersuchungen auch mit verschiedenen Füllgasen durchgeführt worden, so hätte sich auch eine Abhängigkeit von deren Natur zeigen müssen.

Als abschließendes Ergebnis seiner Untersuchungen erhielt Eve *für die Konstante K den Wert* $4{,}0 \cdot 10^9\, J$***. Daraus wird noch die Gesamtzahl der in der Sekunde von 1 g Radium bzw. der Äquivalentmenge RaC erzeugten Ionenpaare nach der Formel

$$N = \int_0^\infty K \frac{Q'}{r^2} e^{-\lambda r} \cdot 4 r^2 \pi \, d r = \frac{4 \pi Q' K}{\lambda}$$

zu $8{,}4 \cdot 10^{14}\, J \cdot \mathrm{cm}^3$ errechnet. In den Eveschen Arbeiten wird als Bezugspunkt zwar Normaldruck, dagegen keine Temperatur angegeben. Nach einer freundlichen, brieflichen Mitteilung des Herrn Prof. A. S. Eve an Herrn Prof. V. F. Hess ist diese Zahl auf Zimmertemperatur (18°) bezogen, woraus sich für 0° C $K_{0^\circ 760} = 4{,}26 \cdot 10^9\, J$ ergibt. Der Bezugspunkt in der vorliegenden Arbeit ist mit 0° C und 760 mm Hg Luftdruck gewählt. Die großen Schwankungen in den Angaben von K' machten eine neuerliche Untersuchung des ganzen Fragenkomplexes (Evesche Konstante und Zahlen, Sekundärstrahlung) dringend notwendig. Erst die Kenntnis dieser Zusammenhänge und der Art der Sekundärstrahlung, die die Größe der Eveschen Zahlen wesentlich bedingt, berechtigt zu verläßlichen Urteilen auf Grund der Angabe einer solchen Zahl. Dann nur können auch die oben erwähnten Korrekturen Büttners****, soweit sie auf Grund angegebener K'-Werte durchgeführt sind, volle Rechtfertigung finden.

* Verwendet man hingegen als Filter nur 2 mm Pb, dann entfallen auf die Ra B-γ-Strahlen schon 2,4% des Gesamteffekts.

** A. S. Eve, Phil. Mag. **12**, 189, 1906.

*** A. S. Eve, ebenda **27**, 394, 1914.

**** K. Büttner, Handb. d. Experimentalphys., Bd. XXV [I], S. 497, 1928.

Für die vorliegende Arbeit, in der die genannten Fragen einer Lösung zuzuführen versucht wird, ergab sich also folgende *Zielsetzung*: Mit Hilfe einer Ionisationskammer aus Aluminium, deren Wandstärke variiert werden kann, wird die *Absorptionskurve* der RaC-γ-Strahlung in der Weise aufgenommen, daß zur jeweiligen Wandstärke die Evesche Zahl bestimmt wird, um schließlich auf den Wert in freier Luft, also auf K selbst extrapolieren zu können. Vorerst wird die Natur, insbesondere die Absorbierbarkeit verschiedener *Sekundärstrahlen* untersucht, sowie der Effekt der in der Umgebung der Meßanordnung ausgelösten Sekundärstrahlung möglichst sorgfältig ermittelt, beides unter besonderer Berücksichtigung der Kolhörsterschen Strahlungsapparate. Hierauf wird die Kurve, die den Zusammenhang zwischen Wandstärke des Ionisationsgefäßes und den zugehörigen Eveschen Zahlen gibt, quantitativ exakt festgelegt und auf Grund der vorangegangenen Untersuchungen der *absolute Wert für K* ermittelt. Den Abschluß bildet Vergleich und Beurteilung verschiedener Angaben *Evescher Zahlen* für die Strahlungsapparate.

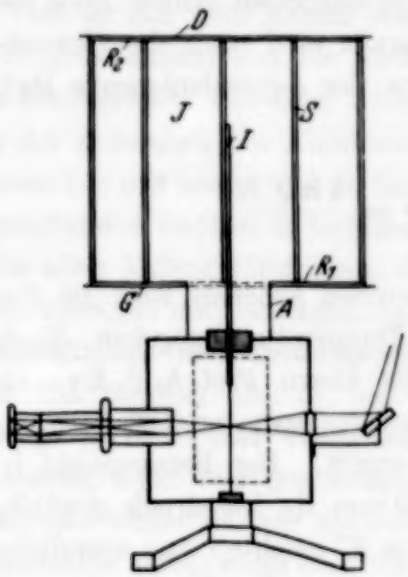


Fig. 1.

Im Anhang wird schließlich über die Ergebnisse einiger *Hochflüge* in einer Junkersmaschine berichtet, die dank des Entgegenkommens und der Hilfe offizieller und privater österreichischer Stellen zur neuerlichen Messung der *absoluten Intensitätsverteilung der Ultrastrahlung mit der Höhe* unternommen werden konnten.

I. Die Apparatur und die Fehlerquellen.

Auf den Hals eines Wulfschen Zweifadenelektrometers ist eine Scheibe G aus 2 mm starkem Aluminium aufgesetzt, die als Träger und Boden der Ionisationskammer J dient. Diese ist in ihren Abmessungen durch ein Drahtnetz aus vierkantigem Al-Draht von $2{,}4 \times 2{,}4$ mm² Querschnitt bestimmt. 15 Stäbe S halten als Erzeugende des Zylinders die beiden, Grund- und Deckfläche bestimmenden Drahtringe R_1, R_2. Die Bodenplatte G gestattet durch eine zentrale Öffnung die Durchführung der Innenelektrode I. Eine ebensolche Scheibe D — ohne Durchführung — schließt nach oben ab. Je sechs Stifte in Deck- und Bodenplatte gestatten die Ionisationskammer zu zerlegen und unverrückbar zusammenzusetzen. Über den Drahtzylinder

konnten neun Al-Blechzylinder gezogen werden, von denen jeder den vorhergehenden einschloß. Die Stärken waren:

Zylinder . . .	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Wandstärke .	0,005	0,005	0,005	0,005	0,01	0,01	0,01	0,05	0,10 cm

Bei allen Messungen wurde der innerste Zylinder beibehalten, so daß das Volumen konstant blieb: $r = 10{,}1$ cm, $h = 24{,}6$ cm, $v = 7{,}89 \cdot 10^3$ cm³. Die Innenelektrode, ein Al-Stab von 6 mm Durchmesser, ragte 15 cm in die Kammer hinein. In dieser Anordnung beträgt die Kapazität, gemessen mit einem Wulfschen Zylinderkondensator der Firma E. Leybolds Nachf., Köln, nach Wulfs „Methode II"* 4,95 cm. Das Elektrometer stand auf einem gewöhnlichen Gaußschen Stativ, so daß sich die Mitte der Ionisationskammer 136 cm über dem Holzfußboden und etwa 120 cm von der Mauer befand. Parallel zur Wand schloß an das Stativ ein horizontal montiertes Brett an, das zur Aufstellung des Ra-Präparats diente und mit einer möglichst genauen 10 cm-Teilung, gerechnet von der Achse der Ionisationskammer, versehen war. Zunächst stand ein Präparat von Ra (B + C) von $4{,}013 \cdot 10^{-4}$ g Ra-γ-Strahläquivalent zur Verfügung (geeicht vom Institut für Ra-Forschung in Wien). In 2 mm Glas eingeschmolzen und mit 2 mm Pb umgeben, wurde das Röhrchen mit dem Präparat vertikal in ein Stativ gespannt; ein axial an der Unterseite befestigtes Lot ermöglichte bei Aufstellung in der mittleren Höhe der Ionisationskammer eine genaue Ablesung der Entfernung an der Teilung des Brettes.

Später konnten die Untersuchungen mit einem stärkeren Präparat von $3{,}304 \cdot 10^{-3}$ g Ra-γ-Strahläquivalent, das in Glasröhrchen von insgesamt 3 mm Wandstärke, sowie in 2 mm starkes Bleiblech gepackt war, vorgenommen werden. Es zeigte sich jedoch bald, daß für Absolutmessungen stärkere Abschirmung — 6 mm Pb — nötig war (siehe S. 270).

Als Grundlage der Berechnungen wurden die Absorptionskoeffizienten der γ-Strahlung des RaC aus Kohlrausch, Radioaktivität (Handbuch d. Experimentalphys.)**, entnommen:

Tabelle 1.

Substanz	Pb	Zn	Al
μ (cm^{-1})	0,535	0,327	0,126
$e^{-\mu \cdot 0{,}2}$	$0{,}898_6$	—	—
$e^{-\mu \cdot 0{,}3}$	—	$0{,}906_7$	—
$e^{-\mu \cdot 0{,}6}$	$0{,}725_7$	—	—

* Th. Wulff, Phys. ZS. **26**, 354, 1925.

** K. W. F. Kohlrausch, Handb. d. Experimentalphys., Bd. XV, S. 74, 91, 1928.

Für Absorption in je 1 mm Glas wurde 1% in Rechnung gezogen; mit dem Koeffizienten $\mu = 0{,}118\,\mathrm{cm}^{-1}$ für Glas ergibt sich nämlich für $e^{-\mu \cdot 0{,}1\,\mathrm{cm}}$ der Wert 0,989. Die Absorption beträgt also 1%.

Es wurde nach der gewöhnlichen *Entladungsmethode* gearbeitet. Das Gehäuse und die Ionisationskammer waren geerdet, die Innenelektrode und somit das Elektrometersystem auf ein Potential von 220 bis 250 Volt geladen. Während zur Bestimmung der natürlichen Zerstreuung die Stellung der Elektrometerfäden zu bestimmten Zeiten (Intervall mindestens 30 Min.) abgelesen wurde, wurde der zeitliche Potentialabfall zur Messung der Ionisation in der Weise beobachtet, daß der Durchgang des linken Fadens durch Teilstrich 80 und 70 (links) in der Okularskale mit der Stoppuhr gestoppt wurde.

Sättigungsstrom war dadurch sichergestellt, daß der gemessene Potentialabfall in der Zeiteinheit unabhängig vom Potential war.

Eine zusammenfassende Betrachtung der Fehlerquellen ergibt kurz folgendes:

1. Das *Abstoppen* der wandernden Fäden läßt sich bei einiger Übung mit der bekannten Genauigkeit durchführen.

2. Die *Entfernung* Präparat—Ionisationskammer kann dank der beschriebenen Aufstellung auf $\pm$ 2 mm genau ermittelt werden.

3. Einflüsse verschiedener *Polarisation* des Bernsteinisolators auf die Wanderungsgeschwindigkeit der Fäden werden bei regelmäßigem exakten Arbeiten ganz vermieden.

4. Der Wirkung der *Sekundärstrahlung* ist weiter unten ein breiter Raum gewidmet.

5. Im Winter, während der Zeit der schlechten Durchlüftung der Arbeitsräume, wobei noch geheizt wird, sind in der *natürlichen Zerstreuung* stärkere Schwankungen zu beobachten. Auch Luftströmungen im Zimmer haben derartige Schwankungen zur Folge. Es liegt eben in der Natur der ganzen Versuchsanordnung, daß die Kammer nicht luftdicht gemacht werden konnte; die Zylinder mußten sich leicht auswechseln lassen, außerdem sind die verwendeten dünnen Bleche nur in Streifen erhältlich, so daß jeder Zylinder aus mehreren Teilen zusammengenietet werden mußte. Auf eine alles umschließende luftdichte Glocke mußte wegen der Vermeidung der dadurch auftretenden Sekundärstrahlung verzichtet werden, sonst wären die Messungen, zumal mit den dünnsten Schichten, illusorisch geworden. Die Messungen, die für Absolutwerte in Betracht kommen, konnten durchwegs in der wärmeren Jahreszeit durchgeführt werden, wobei für

ausgezeichnete Lüftung gesorgt und immer bei offenem Fenster gearbeitet wurde. Die natürliche Zerstreuung hielt sich denn auch zwischen 12 und 21 J während der *ganzen* Zeit, in der Absolutwertbestimmungen vorgenommen wurden. Die *Schwankungen* an einem *Halbtag*, also vor und nach einer Meßreihe, erreichten nie den Betrag von 5 J, was gegenüber dem durchschnittlichen Effekt von 1000 J bei den Beobachtungen mit der Strahlenquelle einen Fehler von weniger als 0,5% bedeutet.

Zur Elimination der *Restionisation* wurde vor und nach jeder Meßreihe durch mindestens 30 Minuten eine entsprechende Beobachtung gemacht, bei langen Reihen auch zwischendurch eine Messung durchgeführt. Auch für die Luftdruckkorrektur war Anfangs- und Endablesung die Grundlage, während die Temperatur jedesmal an einem neben der Ionisationskammer aufgestellten, verläßlichen Thermometer abgelesen wurde.

Aus den gegebenen Daten folgt der Umrechnungsfaktor von Volt/sec auf Ionenpaare pro Sekunde und Kubikzentimeter aus der Formel

$$N = \frac{C}{300\,e\,v} \cdot \frac{dV}{dt} = R\frac{dV}{dt} \text{ zu } R = 4{,}89 \cdot 10^3.$$

C ist die Kapazität, e das Elementarquantum ($4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh.) und v das Volumen, das gemäß

$$v_0 = \frac{b}{b_0} \cdot \frac{T_0}{T} v = \frac{273{,}2}{760} \cdot \frac{b}{T} v$$

(worin mit b der Luftdruck und T die absolute Temperatur bezeichnet ist) auf Normaldruck und Temperatur zu reduzieren ist*.

Der Faktor, der die Anzahl der Ionenpaare pro Sekunde und Kubikzentimeter in die jeweilige Evesche Zahl überführt, muß für jede Aufstellung eigens berechnet werden aus der Formel

$$K' = N \frac{r^2}{Q e^{-\mu d} e^{-\lambda r}}.$$

Hierin bedeutet r den Abstand der Ionisationskammer vom Präparat, Q die Ra-Menge, λ den Absorptionskoeffizienten der γ-Strahlen in Luft, μ den Absorptionskoeffizienten und d die Dicke der Gefäßwände. Der Faktor $e^{-\lambda r}$ kann hier ohne weiteres vernachlässigt werden; die Absorption in Luft ist so gering ($\mu = 0{,}000044\,\text{cm}^{-1}$), daß der Faktor $e^{-\lambda r}$ für $r = 2\,m$ erst 0,9913 $\sim$ 1 wird. Wir dürfen also schreiben

$$K' = N \frac{r^2}{Q e^{-\mu d}}.$$

* Hier sieht man, wie Druck und Temperatur in die Evesche Zahl eingehen.

Der Einfachheit halber soll im folgenden der immer wieder auftretende Faktor $r^2/Qe^{-\mu d}$ mit A bezeichnet werden:

$$A = \frac{r^2}{Q e^{-\mu d}}.$$

II. Das Entfernungsgesetz.

Es ist ohne weiteres klar, daß zufolge der Veränderlichkeit nach $1/r^2$ der Ionisation mit der Entfernung der „Ionisierungsschwerpunkt" einer Kammer etwas vom geometrischen Schwerpunkt gegen das strahlende Präparat zu verschoben wird. Je näher dieses an die Kammer rückt, um so mehr wird sich der Fehler bemerkbar machen, der durch Verwendung des geometrischen an Stelle des „Ionisierungsschwerpunktes" entsteht, gelangt man ja dann noch dazu von einem angenäherten Parallelbündel zu einem ausgesprochenen zentralen Strahlenkegel. Es wurde zunächst der Effekt mit dem schwachen Präparat und 2 mm Bleiabschirmung aus verschiedenen Entfernungen untersucht. Hierzu war der Al-Käfig mit Al-Folie von $0{,}00027_8$ cm Stärke überzogen. Gleichzeitig sollte die günstigste Entfernung für die weiteren Beobachtungen

Tabelle 2.

Entfernung r (cm)	Laufzeit Δt (sec)	Ionisation J	$r^2 J \cdot 10^{-6}$
40	127	1121,0	1,79
60	278	490,8	1,77
80	464	277,1	1,77
100	690	184,1	1,84
125	955	118,3	1,85
150	1238	76,8	1,73
175	1552	58,7	1,80
200	1758	46,3	1,85

ermittelt werden. Tabelle 2 gibt für die verschiedenen Entfernungen eine beiläufige Laufzeit des Elektrometerfadens, die zugehörige Ionisation, sowie das Produkt r^2J, das nach dem Entfernungsgesetz konstant sein sollte. Die Messungen beanspruchten mehrere Tage, die starken unregelmäßigen Schwankungen gehen zum Teil auf die Unbeständigkeit der Reststrahlung zurück, die sich gerade damals, in der Zeit geringster Lüftung während des Winters, besonders unangenehm bemerkbar machte. Verwendet man die Ionisation durch das Präparat von einer entfernten Stelle als Standard und rechnet aus der Ionisation bei kleiner Entfernung diesen Abstand aus, so müßte er sich nach dem Gesagten kleiner als der geometrische

Abstand ergeben, umgekehrt nach der Konfiguration gerechnet Jr^2 für kleines r sich zu groß ergeben. Diese Voraussage ist bei entsprechenden Versuchen mit dem starken Präparat erfüllt, die in Tabelle 3 wiedergegeben sind. Allerdings sind diese Versuche mit einem anderen Ionisationsgefäß, dem Zn-Topf eines Kolhörsterschen Strahlungsapparats (3 mm Wandstärke) ausgeführt, der also dickwandiger war, als die Al-Kammer. Wie auch an anderer Stelle, zeigt sich hier der Vorteil, zusammengehörige Beobachtungen geschlossen, möglichst an einem halben Tage durchzuführen.

Tabelle 3.

r	J	$J r^2 \cdot 10^{-6}$	r gerechnet nach der Ionisierung
15	74 330	16,71	$14{,}8_5$
20	40 710	16,28	$20{,}0_0$
25	25 980	16,22	$25{,}1_0$
160	639	16,35	Standard

Als günstigste Entfernung für die Beobachtungen mit dem Präparat von $3{,}304 \cdot 10^{-3}$ g Ra-γ-Strahläquivalent wurde $r = 120$ cm, später $r = 80$ cm gewählt.

Eine Berücksichtigung müssen diese Ergebnisse nur erfahren, wenn mit verschiedenen Entfernungen gearbeitet wird oder bei der Bestimmung von Absolutwerten; hier muß r groß genug sein. Für Relativmessungen im festen Abstande kann auch ziemlich nahe herangegangen werden.

III. Allgemeine Orientierung über Gestalt und Größenanordnung der Absorptionskurve.

Um einigermaßen über Verlauf und Größenordnung Anhaltspunkte zu gewinnen, wurde nun zunächst mit dem schwachen Präparat und 2 mm Pb-Abschirmung eine Kurve aufgenommen, soweit der Zylindersatz zur Verfügung stand. Das waren die Zylinder I bis VII. Um einen Übergangswert auf Luft zu finden, wurde der Al-Drahtkäfig nach dem Vorgang von A. S. Eve mit leicht graphitiertem Seidenpapier überzogen, wobei auch der Al-Deckel durch Papier ersetzt werden konnte. Ersetzen der Al-Innenelektrode durch einen graphitierten Holzstab, der außerdem mit Seidenpapier überzogen war, konnte die Ergebnisse nicht beeinflussen, wohl aber brachte das Auflegen des Al-Deckels eine Erhöhung der Ionisation von 278,0 auf 292,7 J; daraus folgt also, daß der Wert von $5{,}07 \cdot 10^9$ (siehe Fig. 2) noch zwecks Korrektur für den Boden durch den

Quotienten, d. i. 1,053 zu dividieren ist. So ergäbe sich ein angenäherter Wert von $4{,}80 \cdot 10^9$ für K. Zweifellos sind noch einige Sekundärstrahlwirkungen unberücksichtigt.

Eine eingehende Behandlung sollte erst später erfolgen, da diese Untersuchung qualitativer Art später für die Bestimmung der Absolutwerte ohne Bedeutung ist und hier das Studium des Verhaltens der in Al erregten sekundären Elektronen im Vordergrund stand. Fig. 2 gibt die graphische Darstellung der Absorptionskurve. Die weiteren Untersuchungen konnten schon mit dem stärkeren Präparat von $3{,}304 \cdot 10^{-3}$ g Ra-γ-Strahläquivalent durchgeführt werden. Die bei 2 mm Bleiabschirmung aufgenommene Kurve hatte eine ganz ähnliche Gestalt (siehe Fig. 6a). Danach würde sich für K ein Wert nahe bei $5{,}0 \cdot 10^9$ ergeben, der nach Eve, sowie erfahrungsgemäß viel zu hoch liegt. Dieser Umstand, sowie die Gestalt der Absorptionskurve selbst mit dem enormen Anstieg bis knapp an die Ordinatenachse und dem außerordentlich scharfen Abfall, geben zu der Vermutung Anlaß, das 2 mm starke Bleifilter könnte noch zu schwach sein, um den Einfluß der β-Strahlen und der Ra B-γ-Strahlung genügend herabzudrücken. Schon eine Berechnung des Anteils der Radium-γ-Strahlung, wie auf S. 262 u. 263, ergibt auch tatsächlich 2,4%. Da zufolge der geometrischen Verschiedenheiten der Präparate und der infolgedessen auch ungleichen Absorption in der Eigenschicht ein rein mathematischer Vergleich nicht ganz statthaft ist, wurde eine experimentelle Gegenüberstellung der Präparate vorgenommen, wenn sie von 2 bzw. 6 mm Pb umgeben waren. Den Berechnungen entsprechend zeigte sich auch nach Korrektur auf die Absorption der Ra C-γ-Strahlen ein um etwa 3% höherer Ionisationseffekt, wenn die Abschirmung nur 2 mm Pb betrug. Dies geht also auf die Wirkung der Ra B-γ-Strahlen, sowie der β-Strahlen (bzw. die härtesten derselben) zurück. Bei allen Beobachtungen, die auf Absolutwerte Bezug haben, müssen also 6 mm Blei in den Strahlenweg eingeschaltet werden.

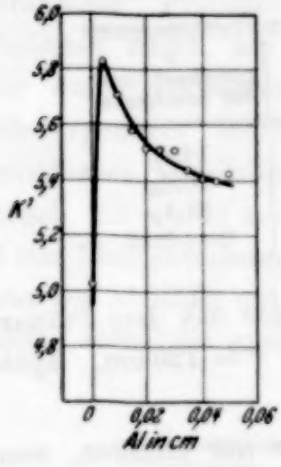


Fig. 2.

IV. Die Sekundärstrahlung.

1. Vorversuche. Bevor darangegangen werden konnte, die Sekundärstrahlung irgendwelcher Art zu untersuchen, war es notwendig, festzustellen, wie weit sich die Zahl K' ändert, wenn in einem Kolhörsterschen Strahlungsgefäß durch ein eingehängtes Drahtnetz

verschieden große Luftvolumina um die Innenelektrode abgegrenzt wurden. Um die Absorptionskurve der Sekundärstrahlung unmittelbar aufnehmen zu können, war es dann notwendig, die Absorberschichten (Papier) auf einem ähnlichen Drahtkörper zwischen Innenelektrode und äußerem Metallmantel als Quelle der Sekundärstrahlung anzubringen. Eine Berechtigung dieses Verfahrens ist aber erst gegeben, wenn Versuche an einem, einem Strahlungsapparat nachgebildeten „Phantom" die Art der Abhängigkeit der Zahlen K' von der Stellung des Drahtnetzes gegeben haben.

Es wurde nun in folgender Weise ein Modell angefertigt: Auf Bernstein B isoliert liegt ein Zinkblech Z mit einem dem Mikroskopkonus ähnlichen Aufbau auf der früher erwähnten Grundplatte G aus Al. Durch den Konus führt die Elektrode I, die einen feinen, gebogenen Draht trägt, der das eigentliche Schlingenelektrometer nachahmen soll. Auf dem Zinkblech steht leitend verbunden das Gefäß K eines alten Strahlungsapparats aus 3 mm starkem Zink. An Stelle des Beleuchtungsfensters ist eine Hartgummischeibe H eingesetzt, die in einer Durchbohrung den Messingstift S trägt. Dieser dient als Aufhängung und Zuleitung für das feinmaschige Drahtnetz N, das, nach oben geschlossen, nach unten offen, so eingerollt werden kann, daß es bei gleicher Höhe zylindrische Räume von verschiedenem Volumen einschließt. Für drei verschiedene Volumina wurde nun die Entladungsmethode versucht. Die Zusammenstellung der Feldverhältnisse bei den Versuchen und der Ergebnisse enthält Tabelle 4.

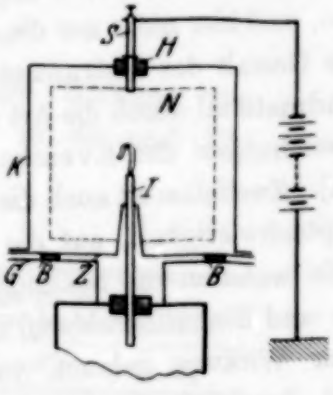


Fig. 3.

Tabelle 4.

Stellung von N	Radius von N	Volumen in N	Potential von		Faktor R*	K'
			K	N		
ohne N	8,7	4118	36 V	—	$9{,}24 \cdot 10^3$	6,06
weit	6,7	2172	Erde	36 V	$1{,}74_8 \cdot 10^4$	6,09
eng	4,3	895	Erde	36 V	$4{,}28 \cdot 10^4$	6,01

Die Innenelektrode I war auf 230 Volt geladen. Die geringe Aufladung des Tragnetzes ist notwendig, um in dem sonst feldlosen Raume zwischen Netz und Gefäßwänden eine Anhäufung von Ionen (Ionenwolken)

* Es darf erinnert werden, daß $R = C/300\,e$ V ist.

zu vermeiden. Die Aufladung des Netzes ist ausreichend, um praktisch Sättigungsstrom zu erzeugen. *Das Ergebnis ist praktisch Unabhängigkeit von der Stellung des Netzes.* Mit anderen Worten: Es folgt aus den Versuchen, daß die in Zink erregten Sekundärelektronen (Eintritts- und Austrittsstrahlung) *jedenfalls so hart sind, daß die zwischen Wand des Außengefäßes und Netz liegende Luftschicht sie nicht merklich absorbiert.* Die Einschaltung von Netzen in derartige Apparate (z. B. bei Hoffmann*, Steinke**) hat also, wenigstens bei mäßigen Drucken, nur den Sinn, die *Wirkung* der *α-Strahlung* der radioaktiven Verunreinigung des Wandmaterials auf den Innenraum, nicht aber die Sekundärstrahlen auszuschalten.

2. Sekundäre Zink- und Bleielektronen. Wie auch Büttner*** feststellt, ist die Evesche Zahl die wichtigste Apparatkonstante der Strahlungsapparate, weil hier nicht nur die schwer zu bestimmende Kapazität, sondern auch die Gestalt des Instruments eingeht. Doch beeinflußt natürlich auch das Wandmaterial durch die Art der daraus ausgelösten Sekundärelektronen die Abweichungen der Eveschen Zahl von der gleichnamigen Konstante (für Luft). Zweifellos ist auch die Ausschaltung jeglicher Sekundärstrahlung die Hauptschwierigkeit, auf die man bei Bestimmung von K (für Luft) stößt. Es war nun die Sekundärstrahlung, die in ihrer Gesamtheit (also *Austritts-* und *Eintrittsstrahlung*) in einem dem Strahlungsapparat ähnlichen Gefäß zur Wirkung gelangt, zu untersuchen. Die im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Anordnung wurde hierzu folgendermaßen abgeändert: Das Gefäß K wurde unmittelbar auf die Platte G aufgesetzt, so daß das gesamte Gehäuse leitend verbunden und geerdet war. An Stelle der Elektrode I wurde der anfangs erwähnte Al-Stab eingesetzt. Das feine Netz N wurde durch einen Käfig aus etwa 1,5 mm starkem Messingdraht mit 2 cm Maschenweite ersetzt. Dieser Käfig war auch an der Unterseite geschlossen, bis auf eine kreisrunde Öffnung von etwas geringerer Weite wie der Elektrometerhals. Der Käfig diente als Träger für die Papierabsorberschichten, die vom graphitierten Seidenpapier bis zu 20 bzw. 30 Lagen graphitiertem Schreibpapier variiert wurden. Das Netzpotential betrug konstant etwa 50 Volt, wiederum, um im Raum zwischen Netz und Außenzylinder Sättigungsstrom zu erzeugen und so jede Ionenhäufung, die in jedem feldlosen Raume zwischen geerdeten Elektroden auftritt, zu vermeiden. Betrugen die Abmessungen von K: $r = 8{,}65$ cm, $h = 17{,}5$ cm ($v = 4118$ cm^3), so war das Volumen $v = 2192$ cm^3 des Käfigs bestimmt

* G. Hoffmann u. F. Lindholm, Gerlands Beitr. **20**, 12–54, 1928.
** E. Steinke, ZS. f. Phys. **48**, 647, 1928, Nr. 9/10.
*** K. Büttner, Handb. d. Experimentalphys., Bd. XXV [I], S. 483, 1928.

durch $r = 7{,}03$ cm, $h = 14{,}11$ cm. Die Kapazität ergab sich zu 5,22 cm ($R = C/300\,ev = 1{,}665 \cdot 10^4$). Bei diesen Arbeiten war das (starke) Präparat in 60 cm Entfernung aufgestellt. Zwei Reihen gelangten zur Aufnahme:

1. mit dem einfachen *Zink*gefäß (es wurde auf die Absorption in der 3 cm starken Zinkwand reduziert):

$$A = \frac{r^2}{Q\,e^{-\mu d}} = 1{,}879 \cdot 10^6\,^*;$$

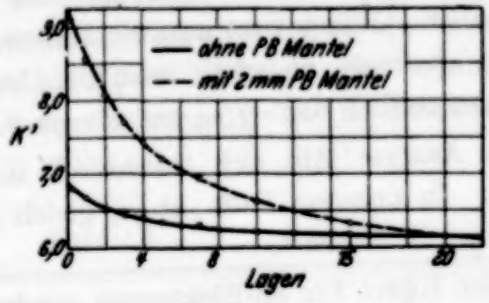


Fig. 4.

und 2. mit demselben Gefäß, wobei nun aber die Wände innen mit 2 mm starkem *Blei*blech ausgekleidet waren, um die Wirkung von Pb-Elektronen zu erschließen (Absorptionskorrektur in Zn und Pb: $A = 1{,}587 \cdot 10^6$).

Tabelle 5.

Papierlagen	Sekundäre Zn-Elektronen Mantel aus 3 mm Zink			Sekundäre Pb-Elektronen 3 mm Zn und innen 2 mm Blei		
	K'	K'_1	K'_2	K'	K'_1	K'_2
Seidenpapier	6,81	6,24	0,57	9,08	6,60	2,48
1	6,69	6,24	0.45	8,57	6,58	1,99
2	6,53	6,23	0,30	8,07	6,56	1,51
3	6,45	6,22	0,23	7,69	6,54	1,15
4	6,42	6,22	0,20	7,44	6,52	0,92
5	6,36	6,22	0,14	7,20	6,49	0,71
7	6,30	6,21	0,09	6,94	6,45	0,49
10	6,22	6,19	0,03	6,63	6,37	0,26
15	6,18	6,17	0,01	6,34	6,26	0,08
20	6,15	6,15	0,00	6,16	6,16	0,00
30	6,09	6,09	0,00	—	—	—

Die sich ergebenden Kurven, die numerisch in Tabelle 5, graphisch in Fig. 4 dargestellt sind, wurden in der üblichen Weise analysiert. Das Verfahren hierbei ist folgendes: Zu den Schichtdicken werden die Ionisationsstärken (die Zahl K') logarithmisch aufgetragen. Die letzten ändern sich mit d gemäß dem Faktor $e^{-\mu_1 d - \mu_2 d}$, wo μ_1 der Absorptionskoeffizient der Primär-, μ_2 der der Sekundärstrahlung ist. Die logarithmische Kurve muß daher der Superposition von zwei Geraden entsprechen, für die μ_1 bzw. μ_2 die Richtungskoeffizienten darstellen. Man extrapoliert

* A ist der Faktor, der, mit der Anzahl der beobachteten Ionenpaare pro sec cm³ multipliziert, die Evesche Zahl ergibt (S. 268).

also den anfänglich linearen Teil der logarithmischen Kurve mittels einer Geraden bis zum Schnitt mit der Ordinatenachse. Daraus erhält man μ_1 und die den Zahlen $\log K'$ zugeordneten $\log K_1'$, deren Numeri man nachschlägt. Die Zuordnung ist so zu verstehen, daß die Zahlen K_1' auf der extrapolierten Geraden liegen, mit den Zahlen K' aber die Abszissen gemein haben. Bildet man nun die Differenzen $K' - K_1' = K_2'$ und logarithmiert abermals, so erhält man die „logarithmische Differenzkurve", woraus man endlich analog μ_2 entnehmen kann. (Siehe auch Tabelle 5.)

Diese Analyse läßt sich theoretisch natürlich für weitere μ-Werte fortsetzen. In unserem Falle ist μ_2 gleich $\mu_{\beta_2\,\mathrm{Zn}}$ bzw. $\mu_{\beta_2\,\mathrm{Pb}}$ in Papier und $\mu_1 = \mu_\gamma$ in Papier*.

Aus der Kurve für Zn-Elektronen ergeben sich als Absorptionskoeffizienten: μ_γ in Papier mit $4{,}69 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Es wurde gewöhnliches Schreibpapier verwendet, das eine Dicke von 0,0154 cm und mit Graphitpulver bestrichen ein spezifisches Gewicht von $\varrho = 0{,}485\,\mathrm{g\,cm}^{-3}$ aufwies. Daraus folgt μ_γ/ϱ zu $9{,}67 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{g}^{-1}\,\mathrm{cm}^2$. Die Halbwertsschicht für die Zinkelektronen beträgt 0,0433 cm in Papier und daher der Absorptionskoeffizient $\mu_{\beta_2\,\mathrm{Zn}} = 16\,\mathrm{cm}^{-1}$ in Papier.

Aus der Kurve für sekundäre Bleielektronen folgt: μ_γ in Papier $2{,}28 \cdot 10^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $\mu_{\beta_2\,\mathrm{Pb}} = 14\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Besondere Aufmerksamkeit gebührt dem starken *Anwachsen* von K' von $6{,}8 \cdot 10^9$ auf $9{,}1 \cdot 10^9$, also um rund 34%, wenn die Zinkwände mit der Bleischicht von 2 mm Dicke ausgekleidet sind, d. h. wenn als Sekundärstrahler Blei an Stelle von Zink verwendet wird. Dies rührt von dem bekannten Anwachsen der Sekundärstrahlung mit steigendem Atomgewicht des zur Emission angeregten Materials her**.

Nun erfolgt die Absorption der γ-Strahlen ja nicht so, daß die Härte jedes einzelnen Strahls herabgesetzt wird, sondern so, daß die weichere Komponente zugunsten einer scheinbaren Härtung der Gesamtstrahlung,

---

* μ ist die Bezeichnung des Absorptionskoeffizienten, die Indizes α, β, γ bedeuten die Strahlenart, für welche μ gilt, der Index 1 (der auch weggelassen werden kann) bedeutet Primärstrahlung, 2 Sekundärstrahlung. Als zweiter Index ist die Strahlenquelle einzusetzen, z. B. RaC bei primärer γ-Strahlung des RaC (wenn nur diese γ-Strahlung in Betracht kommt, darf auch dieser Index wegfallen) oder Al für Sekundärstrahlen, wenn diese in Al ausgelöst wurden. $\mu_{\beta_2\,\mathrm{Zn}}$ ist also z. B. der Absorptionskoeffizient der aus Zink ausgelösten sekundären β-Strahlen.

** K. W. F. Kohlrausch, Handb. d. Experimentalphys., Bd. XV, S. 142, 149, 1928. Zum Vergleich sei verwiesen auf diesen Autor, bei dem allerdings nur Koeffizienten μ im Material der Auslösung angeführt sind.

deren Intensität jedoch abnimmt, herausgefiltert wird. Es dürfte μ_γ für Papier also nicht anwachsen, sondern höchstens abnehmen. Leider war es infolge Raummangels nicht möglich, bei der Bleiauskleidung noch 30 Papierschichten unterzubringen. Es wurde also angenommen, die Kurve, die der Spalte K' für Pb-Elektronen in Tabelle 5 entspricht, sei noch nicht ganz verflacht und näherungsweise für $\log K_1'$ die extrapolierte Gerade gezogen, wie sie sich für $\log K_1'$ für Zinkelektronen ergeben hatte. Tabelle 6 gibt die auf diese Weise gefundenen Werte. So erhalten wir für $\mu_{\beta_2\,\mathrm{Pb}}$ in Papier $12\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Tabelle 6.

Papierlagen	K'	K_1'	K_2'
Seidenpapier	9,08	6,25	2,83
1	8,58	6,25	2,33
2	8,07	6,24	1,83
3	7,69	6,23	1,46
4	7,44	6,22	1,22
5	7,20	6,22	0,98
7	6,94	6,21	0,73
10	6,63	6,20	0,43
15	6,34	6,18	0,16
20	6,16	6,15	0,01

Nach Kohlrausch ist die *Absorption* in Al für alle sekundären β-Strahlen, aus welchem Material immer sie ausgelöst sein mögen, konstant*. Dies muß natürlich auch für andere Absorber als Al gelten. Mit der Genauigkeit, mit der die Absorptionsbestimmungen an β_2-Strahlen bei verschiedenen Autoren übereinstimmen, würde das auch hier für Absorption in Papier erfüllt sein. Eine schlechte Erfüllung des Gesetzes μ/ϱ = konstant darf bei Grenzwerten von ϱ wie bei Papier wohl nicht allzusehr verwundern.

Daraus läßt sich ein Schluß ziehen: *Aus dem Umstand, daß die Größe des Absorptionskoeffizienten für sekundäre β-Strahlen nur vom Absorbermaterial abhängig ist, folgt, daß die Energie aller Sekundärelektronen aus ganz beliebigem Ursprungsmaterial ungefähr die gleiche ist. Jedes sekundäre Elektron müßte also auf seiner Bahn in Luft ungefähr gleich viel Ionen erzeugen. Nun geben die gefundenen Kurven Anlaß zu der Annahme, daß der Ionisationseffekt mit dem Atomgewicht des Materials der Kammerwände zunimmt, was ja auch anderweitig bestätigt erscheint. Diese Erscheinung*

* K. W. F. Kohlrausch, Handb. d. Experimentalphys., Bd. XV, S. 149, 1928.

geht nun nicht etwa auf stärkere Ionenbildung durch Sekundärelektronen schwerer Atome, sondern auf das Anwachsen der Anzahl der Sekundärelektronen, vermöge der vollständigen Absorption einer vermehrten „Anzahl" von γ-Strahlen im stärker absorbierenden Stoffe zurück.

3. Die Sekundärstrahlung aus Aluminiumwänden. Die Charakterisierung der Sekundärstrahlung von Al wurde aus der definitiven Absorptionskurve abgeleitet, weshalb ihre Eigenschaften erst dort zur Besprechung gelangen. Der Wert für μ_{β_2} in Aluminium wird dort zu ungefähr 18 cm^{-1} bestimmt.

V. Das Verfahren zur Bestimmung des Absolutwertes der Eveschen Konstanten.

1. Die Korrekturen. Es galt nun, durch Aufsuchen der verschiedenen Sekundärstrahlungsquellen und Ermittlung der Größenordnung des Einflusses der jeweiligen β_2-Strahlung jene Fehler auszuschalten, die in erster Linie eine exakte Bestimmung von K gefährden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Abschnitte gegenüber der Reihenfolge (nach der Entstehung) etwas verstellt.

a) Das Gefäß mit Seidenpapierwänden weist den Fehler auf, daß der *Boden* aus Al nicht vermieden werden konnte. Es wurde daher versucht, den Einfluß in der Weise zu ermitteln, daß die Änderung von K' bei abwechselndem Auflegen und Abnehmen des Deckels (Tabelle 7), der ganz gleich gebaut ist wie die Bodenplatte, beobachtet wurde. Unter dem Al-Deckel befand sich also noch Seidenpapier, das ja nicht abgenommen werden konnte. Bei der endgültigen Festlegung der Kurve (siehe nächster Abschnitt) wurde der Wert in Seidenpapier sogar mit Al-Deckel gemessen, um einen besseren Anschluß an die übrige Kurve zu erhalten. Division des Endwertes durch 1,062 für jeden Deckel ist als Korrektur eher zu niedrig als zu hoch gegriffen.

Tabelle 7.

Bedingung	Deckel	$K' \cdot 10^{-9}$	Quotient
6 mm Pb-Abschirmung ($r = 80$ cm) $A = 2{,}75 \cdot 10^6$	abgenommen	5,00	1,062
	aufgesetzt	5,31	

b) Nun war der Einfluß des *Fußbodens* zu ermitteln*. Um alle anderen Einflüsse, die sich in einem Zimmer geltend machen, zu vermeiden, wurde

* Hier wurde analog vorgegangen wie bei V. F. Hess, Phys. ZS. **25**, 1923; dieser Autor hat den Einfluß der Sekundärstrahlung der Umgebung auf Strahlenmessungen zum erstenmal quantitativ ermittelt.

diese Untersuchung im Freien durchgeführt. Es war hierbei für $r = 120$ cm der Faktor $A = 5{,}01 \cdot 10^6$. Als Standort wurde ein freier Rasenplatz gewählt, nach allen Seiten mindestens 4,75 m von jedem Mauerwerk entfernt. Die vier festgelegten Punkte der Tabelle 8 gelangten nach Fig. 5 graphisch zur Auswertung. So ergibt sich für die Aufstellung im Zimmer etwa der Faktor 1,003 (136 cm über dem Holzboden) durch den der Endwert zu dividieren ist. Der Einfluß der *Wand* (Abstand 120 cm) mag ungefähr nach diesen Daten geschätzt werden. Da die Achsen der Ionisationskammer und des Röhrchens mit dem Präparat jedoch parallel zur Wand liegen, gewissermaßen also nicht wie beim Bodeneinfluß ein Kegel, sondern ein ganzes Band, das einen prismatischen Raum überstreicht, zur Wirkung gelangt, darf ein relativ höherer Effekt erwartet werden. So gelangt man zu einem Faktor von etwa 1,006.

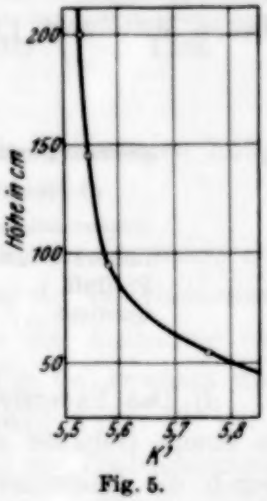


Fig. 5.

Tabelle 8.

Höhe über Boden cm	$K' \cdot 10^{-9}$	Relativer Anstieg
200	5,53	Standard
145	5,54	1,002
95	5,58	1,009
54	5,76	1,042

Ganz zufällig wurde bemerkt, daß das Annähern des *Kopfes des Beobachters* zur Ablesung an das Mikroskop während der ganzen Meßdauer eine Fadenlaufzeit auf 160,0 sec herabsetzte, wenn dieselbe bei entfernter Haltung des Beobachters durchschnittlich 161,2 sec betrug. Dies entspräche dem Faktor 1,007. Der Kopf des Beobachters ist allerdings der dem Ionisationsgefäß nächststehende „Reflektor", besser gesagt, Sekundärstrahler.

Die Wirkung des *Unterlagsbrettes* dürfte auch etwa 1,005 ergeben. Alle diese Schätzungen sind naturgemäß nur mit der größten Vorsicht anzuwenden.

c) Um diesen Übelständen zu entgehen, erfolgte ein Vergleich zwischen *Laboratoriums-* und *Freiluftmessungen*. In diesem Falle befand sich die Anordnung auf dem früher beschriebenen Rasenplatz 140 cm über dem

Boden (hiermit ist immer der Bodenabstand des Mittelpunktes der Ionisationskammer, daher auch des Präparats gemeint), $r = 120$ cm, daher $A = 5{,}01 \cdot 10^6$. Tabelle 9 gibt eine gute Konstanz des Verhältnisses, dessen Mittelwert 1,036 beträgt.

Tabelle 9.

Al-Schicht	0,000 28 cm	0,050 28 cm	0,150 28 cm
Laboratorium .	$5{,}84 \cdot 10^9$	5,78	5,63
Freiluft . . .	5,65	5,56	5,43
Quotient . . .	1,033	1,038	1,037

d) Das Fadensystem des verwendeten Wulfschen Elektrometers ist in einem Gehäuse aus Aluminium untergebracht, in dessen Innenraum durch die Radiumstrahlen naturgemäß auch Ionisation ausgelöst wird. Da sich dieses Gehäuse unter der eigentlichen Ionisationskammer befindet (Fig. 1), unmittelbar, ohne Einfluß der variablen Al-Wände, den Radiumstrahlen ausgesetzt, so tritt dieser Effekt als konstanter, additiver Zusatz zur Ionisation in der eigentlichen Kammer hinzu.

Um die Größe dieses *Ionisationskammereffekts* des Elektrometers festzustellen, wurde auf dem Hals des Elektrometers (Fig. 1) der nicht durchbohrte Al-Deckel gelegt — hierbei wurde die Kapazität gemessen zu $c = 2{,}62$ cm (früher $C = 4{,}95$ cm) — und bei $r = 80$ cm der zeitliche Potentialabfall ermittelt; er betrug 55,5 Volt/h unter Abzug der natürlichen Zerstreuung. Aus dem Verhältnis der Kapazitäten läßt sich der entsprechende Abfall bei aufgesetzter Kammer und daraus das zugehörige J sowie eine „Evesche Zahl" berechnen, die von jedem Wert K' abzuziehen ist (als additive Konstante).

$$\frac{2{,}62}{4{,}95}\ 55{,}5\,\text{Volt/h} = 29{,}4\,\text{Volt/h} = 35{,}8\,J \sim 0{,}100 \cdot 10^9 = K'_0.$$

Nach dieser subtraktiven Korrektur sind die Zahlen K' zu dividieren:

a) bei Gesamtkorrektur im Zimmer für den Einfluß von

Al-Deckel	Al-Boden	Beobachter	Fußboden	Wand	Tisch
durch 1,062	1,062	1,007	1,003	1,006	1,005

b) bei Gesamtkorrektur auf Freiluft für den Einfluß von

Al-Deckel	Al-Boden	Beobachter	Boden	Tisch	Verhältnis Zimmer zu Freiluft
durch 1,062	1,062	1,007	1,002	1,005	1,036

So erhalten wir im Falle a) den Faktor $1{,}15_2$, im Falle b) hingegen $1{,}18_5$, wodurch die Differenz $K' - K'_0$ zu dividieren ist.

2. Der Absolutwert von K (die Evesche Konstante, der Grenzwert der Eveschen Zahlen für freie Luft) und die Untersuchung der in Aluminium ausgelösten Sekundärelektronen. Schon S. 270 wurde die Aufnahme der Absorptionskurve in Al bei 2 mm Pb-Abschirmung (Fig. 6a) erwähnt und dargetan, daß diese Abschirmung ungenügend, vielmehr 6 mm Pb nötig sei. Zuerst wurde versucht, stückweise vorzugehen und aus Beobachtungen an mehreren Tagen die ganze Kurve zusammenzusetzen. Dabei machte sich bald bemerkbar, daß bei mehrfach gemessenen Punkten die Werte von K' stark gestreut waren und daß auf diese Art eine glatte geschlossene Kurve schwer zu erzielen sein würde. Infolgedessen wurden noch geschlossene Aufnahmen in der Weise durchgeführt, daß aus dem ganzen Kurvenverlauf in einer ununterbrochenen Meßreihe nur jene Hauptpunkte festgelegt wurden, an denen aus der Aufnahme in einzelnen Abschnitten die Kurvenstücke zur Berührung oder Überschneidung gelangten. Für diese Hauptpunkte wurden alle vorhandenen Werte zur Mittelbildung herangezogen und zur Darstellung der *Kurve A* in Fig. 6 nur die durch einfachen Ausgleich aus diesen Hauptmitteln gefundenen Werte verwendet.

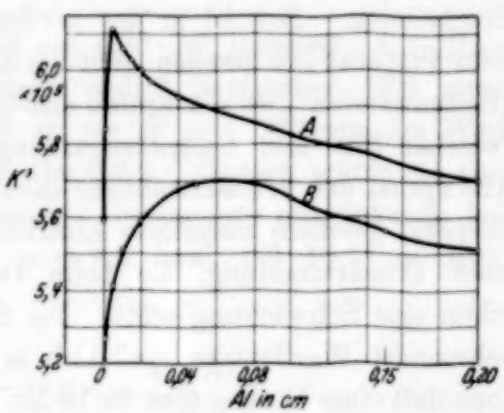


Fig. 6. Die Absorptionskurve für Al.
A **mit 2 mm,** *B* **mit 6 mm Pb Abschirmung.**

Geht man nun daran, die Absorptionskurve in Al mit dem (starken) Präparat bei 6 mm Pb-Abschirmung und $r = 80$ cm aufzunehmen, so gelangt man zu dem Ergebnis der Tabelle 10 bzw. der Fig. 6 B. Das Bild der Kurve ist hier ganz ein anderes. Der zuerst steile, dann flacher werdende Anstieg geht auf das Anwachsen der Sekundärstrahlung mit der Dicke

Tabelle 10. $A = 2{,}75 \cdot 10^6$.

Al-Schicht cm	Zylinder	K'	$K' - K'_0$	$\times$ 1/1,185	Einfach ausgeglichen
	Seidenpapier	$5{,}20 \cdot 10^9$	$5{,}10 \cdot 10^9$	$4{,}30 \cdot 10^9$	$4{,}30 \cdot 10^9$
0,000 28	Folie	5,27	5,17	4,36	4,36
0,005	I	5,47	5,37	4,53	4,48
0,010	I—II	5,48	5,38	4,54	4,57
0,020	I—IV	5,58	5,48	4,63	4,63
0,050	I—VII	5,69	5,59	4,71	4,71
0,100	I—VIII	5,65	5,55	4,68	4,68
0,150	I—VII, IX	5,56	5,46	4,61	4,61
0,200	I—IX	5,51	5,41	4,56	4,56

zurück. Nach Kohlrausch* liegt das Maximum der Sekundärstrahlung bei etwa 0,1 cm Al, um für die Austrittsstrahlung wieder abzusinken, gemäß der Absorption der Primärstrahlung; um für die Eintrittsstrahlung aber konstant zu bleiben. Diese Feststellung geschieht auf Grund von Versuchen, bei denen die einzelnen Strahlenarten sehr reinlich getrennt, bzw. korrigiert werden konnten. Hier haben wir erstens eine doppelte Erscheinung. Sowohl in der vorderen wie an der rückwärtigen Wand, vom Präparat aus gesehen, geht die Elektronenauslösung vor sich. An den „Seitenwänden", wo der Einfall also tangential verläuft, geht der Übergang zwischen Ein- und Austrittsstrahlung vor sich. Zweitens lagert sich die Absorption der Primärstrahlung darüber. Die an der „Rückwand" (vom Präparat gesehen) ausgelöste Eintrittsstrahlung verdankt ihre Entstehung einer Primärstrahlung, die beim Durchgang durch die „Vorderwand" schon eine Schwächung erlitt. Die Schwächung der γ-Strahlung mit zunehmender Wandstärke muß sich ja endlich auch in der Ionisation der Innenluft ohne Umweg über die in den Wänden ausgelösten Metallelektronen geltend machen. So wird das Maximum durch diese mehrfach überlagerten Vorgänge etwas zur Ordinatenachse verschoben. Die beiden Kurven der Fig. 6 wurden nun in der früher dargestellten Weise logarithmisch untersucht und aufgelöst. Aus der endgültigen Kurve errechnet man ein $\mu_\gamma = 0{,}127\,\mathrm{cm}^{-1}$ in Al in guter Übereinstimmung mit den Angaben bei Kohlrausch**. Vermöge der beigemengten γ-Strahlung von RaB fällt μ_γ in Al für die Kurve A größer aus ($\mu_\gamma = 0{,}204\,\mathrm{cm}^{-1}$). Schließlich wurden noch die Differenz der Kurven A und B der Fig. 6 graphisch dargestellt und analog untersucht. Es kann sich hierbei nur um den Effekt der γ-

* K. W. F. Kohlrausch, Handb. d. Experimentalphys., Bd. XV, S. 146ff.
** K. W. F. Kohlrausch, Handb. d. Experimentalphys., Bd. XV, S. 91.

Strahlung des RaB (harte Komponente) plus der durch sie in Al ausgelösten Sekundärelektronen und der Reste einer härteren β-Strahlung von RaC handeln. Aus der logarithmischen Darstellung der Differenzkurve kann man versuchsweise einen mittleren Absorptionskoeffizienten für diese Gesamtstrahlung $\mu_{(\beta+\gamma\,\mathrm{Ra\,B})} = 23\,\mathrm{cm}^{-1}$ rechnen. Die maximalen *Abweichungen zweier Werte* von K' für dieselbe Schichtdicke bei der Aufnahme der Kurve A beträgt 4%. Rechnet man mit dem mittleren Wert $\mu_{(\beta+\gamma\,\mathrm{Ra\,B})} = 23\,\mathrm{cm}^{-1}$ unter Annahme der Gültigkeit von $\mu/\varrho = \mathrm{const}$ die Absorption dieser Strahlen in reiner trockener Luft und berücksichtigt hierbei die größte, während der Messungen beobachtete Schwankung von Temperatur und Luftdruck (724 mm und 28° bis 731 mm und 21°), so findet man ebenso 4%. Nun kommen noch Feuchtigkeits- und Staubgehaltsschwankungen hinzu, so daß dieser Mangel an Reproduzierbarkeit geklärt erscheint. Ein Absorptionskoeffizient der Al-β_2-Strahlung in Al läßt sich aus der endgültigen Kurve in gewohnter Art ganz roh zu $\mu_{\beta_2\,\mathrm{Al}} = 18\,\mathrm{cm}^{-1}$ ermitteln, womit größenordnungsmäßig Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei Kohlrausch erzielt wäre*.

Der Wert für $K_{0°\,760}$ erscheint somit auf $4{,}30 \cdot 10^9$ festgelegt. A. S. Eve hat nach der Mitteilung an V. F. Hess vom 3. September 1930 *seine Werte auf 18° reduziert, somit erhält er für 0° und 760* mm *den Wert* $K = 4{,}26 \cdot 10^9$; *die Abweichung beträgt also 0,9%.* Danach würde die Gesamtzahl der von 1 g Ra in Luft erzeugten Ionenpaare pro Sekunde bei Normaldruck und Temperatur für $\mu = 4{,}6$ bzw. $6{,}0 \cdot 10^{-5}$ in Luft betragen:

$$N = \int_0^\infty 4\pi r^2 \frac{Q}{r^2} K e^{-\mu r}\, dr = \frac{4\pi K}{\mu} Q.$$

Für $Q = 1$ ergibt sich $N_{0°\,760} = 11{,}7$ bzw. $9{,}0 \cdot 10^{14}$ Ionenpaare/sec.

Es wurde noch die Evesche Zahl für einen Zylinder aus 3 mm starkem Kupfer zu $5{,}80 \cdot 10^9$ und für einen solchen aus ebenso starkem Zink zu $6{,}34 \cdot 10^9$ bestimmt. Leider sind die Gefäße aus geometrischen Gründen nicht gut vergleichbar, sonst müßte sich für das stärker absorbierende Material nach den früheren Resultaten die größere Evesche Zahl ergeben.

---

* K. W. F. Kohlrausch, Handb. d. Experimentalphys., Bd. XV, S. 142, 149.

Die Eveschen Zahlen der drei in Graz verwendeten Apparate sind folgend gegeben:

„App. I" $K' = 6{,}11 \cdot 10^9$ (Kapazität $C = 0{,}55$ cm);
„App. III" $K' = 6{,}81 \cdot 10^9$ ($C = 0{,}82$, es ist dies ein Wulf-Kolhörsterscher Apparat mit Temperaturkompensation);
„App. IV" $K' = 5{,}98 \cdot 10^9$ ($C = 0{,}45$ cm)*.

Zu klein ist sicherlich Clays** Angabe mit $3{,}81 \cdot 10^9$ (Zimmertemperatur?) sowie Büttners Wert $K' = 3{,}5 \cdot 10^{9}$*** wie auch $4{,}7 \cdot 10^{9}$****, wohl auf zu klein bestimmte Kapazitäten zurückzuführen. Kolhörster gibt aus dem Jahre 1914 einen Wert zu $5{,}63 \cdot 10^9$ (0^0 und 760 mm)†.

Schließlich bleibt noch eine neuere Bestimmung von K zu erwähnen. Herr E. Walles†† hat im Jahre 1929 eine Untersuchung über die Evesche Konstante durchgeführt, wobei er nach dem Vorgang von G. Ising††† Seifenblasen als Ionisationsgefäße verwandte. Als Resultat wird $K_{760,\,0^0} = 3{,}76 \cdot 10^9\,J$ angegeben. Die Mitteilung ist jedoch zu knapp, um die Untersuchungen sicher beurteilen zu können. So vorteilhaft die Verwendung solcher Gefäße mit extrem dünnen Wänden von weniger als 10^{-3} mm Wandstärke zur Bestimmung von K auf den ersten Blick erscheinen mag, so macht doch die Notwendigkeit der Schutzkammer aus feuchtem Papier, Holz und Glas, in der die Seifenblase in wasserdampfgesättigter Luft untergebracht ist, das ursprüngliche Ziel, eben nur Wände von etwa 10^{-3} mm Stärke zu haben, illusorisch. Weiter ist zu bedenken, daß nicht Normalluft, sondern solche mit Wasserdampf gesättigt verwendet wurde. Die große Reststrahlung von $30\,J$ gebietet größte Vorsicht. Aus der Mitteilung von Herrn E. Walles geht nicht hervor, daß die Sekundäreffekte der Papier-Glas-Holzkammer, die die Seifenblase umschließt, eliminiert worden wären. Man müßte daher gar auf Werte von $3{,}5 \cdot 10^9$ oder noch weniger schließen, was wohl ausgeschlossen erscheint.

Die gute Übereinstimmung der vorhergehenden Arbeit mit Eves eigenen Angaben, sowie die große, bei allen Beobachtungen angewandte

---

* V. F. Hess u. A. Reitz, Phys. ZS. **31**, 288, 1930.
** J. Clay, Proc. Amsterdam **31**, 1091, 1928, Nr. 10.
*** K. Büttner, ZS. f. Geophys. **2**, 187, 1926.
**** K. Büttner, ebenda **3**, 170, 236, 1927.
† W. Kolhörster, Abhandl. d. Naturf. Ges. Halle (N. F.) Nr. 4/III, S. 25, 1914; vgl. auch W. Kolhörster, Phys. ZS. **31**, 284, 1930.
†† E. Walles, Ark. f. Mat. Astr. och Fys. (B) **21**, Nr. 7, 1929.
††† G. Ising, ebenda **21**, Nr. 6, 1929.

Sorgfalt geben dem Verfasser zur Überzeugung Anlaß, daß $K = 4{,}30\, J_{760,\,0°}$ als der richtige Wert der Eveschen Konstante anzusehen ist.

Anhang.

Auf Grund des Vorliegenden ist nun eine genaue Kenntnis der Eigenschaften der Strahlungsapparate zur Beobachtung der Hessschen kosmischen Ultrastrahlung möglich. Desgleichen liefert die eingangs erwähnte Methode

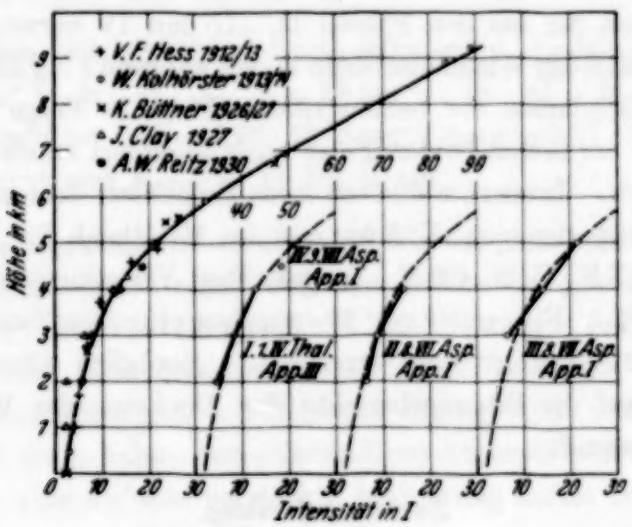


Fig. 7.

Intensitätsverteilung der Hessschen Ultrastrahlung mit der Höhe.

der *Kapazitätseichung*, die von V. F. Hess und dem Verfasser ausgearbeitet wurde, verläßliche Werte für die Strahlerkapazitäten*.

Auf diese Weise konnte man sich nun neue und verläßliche Apparatekonstanten verschaffen, als Voraussetzung für einige Hochflüge, die in einer Junkersmaschine zur besseren Festlegung der *absoluten Intensitätsverteilung der Hessschen Ultrastrahlung mit der Höhe* in Thalerhof bei Graz und Aspern bei Wien im Sommer 1930 unternommen werden konnten. Eine ausführliche Darstellung liegt in den Dezembersitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften in Wien vor**. Hier seien nur kurz die Ergebnisse mitgeteilt.

---

* V. F. Hess u. A. Reitz, Phys. ZS. **31**, 284–288, 1930.

** A. W. Reitz, Wien. Ber. **139** [2a], 707–715, 1930.

Tabelle 11.

Höhe:	2000	3000	4000	4500	5000 m
Flug	Intensität in J				
I Thalerhof 1. IV. 1930 .	4,6	8,3	13,0	—	—
II Aspern 8. VII. 1930 .	6,4	8,8	14,7	—	—
III „ 8. VII. 1930 .	—	6,8	14,4	—	21,6
IV „ 9. VII. 1930 .	—	—	—	18,7	—
Mittel aus I und II:	5,5	8,6	13,9	—	—
Gesamtmittel:	5,5	8,0	14,0	(18,7)	21,6

Leider blieb der bei den Flügen II, III und IV verwendete Apparat nicht dicht, so daß das Wiedereinrinnen in den während Flug II ausgelaufenen Apparat die Ergebnisse der beiden letzten Flüge in Frage stellt. Daher sind die Werte der ersten beiden Flüge auch gesondert zu einem Mittelwert zusammengefaßt. Immerhin dürften diese Ergebnisse doch als eine *quantitative Bestätigung* der von K. Büttner im Handbuch für Experimentalphysik, Bd. XXV [I], S. 498 ff. dargestellten Verteilungskurve gewertet werden (Fig. 7). Ein mittlerer Massenabsorptionskoeffizient wurde zu $\mu/\varrho_{\text{Luft}} = 4{,}32 \cdot 10^{-3} \cdot \text{g}^{-1}\,\text{cm}^2$ errechnet. Bezüglich aller Einzelheiten sei nochmals auf die Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien verwiesen*.

Zusammenfassung.

1. Der Wert der Eveschen Konstanten wurde mit $K_{0^\circ,\,760} = 4{,}3 \cdot 10^9$ bestimmt, in guter Übereinstimmung mit Eve. Dabei ist als Primärstrahlung für die Bestimmung von K und K' die γ-Strahlung von RaC zu verwenden und Sorge zu tragen, daß durch genügendes Abschirmen (6 mm Pb) der Effekt der γ-Strahlen von RaB auf einen verschwindenden Bruchteil herabgedrückt wird.

2. In die Eveschen Zahlen gehen ein: Volumen, Gestalt, Material und Innenausstattung der Ionisationskammer, Natur, Druck und Temperatur des Füllgases, sowie die Kapazität der Apparatur. Bei Bestimmung

* In der zitierten Veröffentlichung in den Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften ist bedauerlicherweise ein Irrtum unterlaufen, so daß die Endergebnisse der Flüge II, III und IV dort falsch angegeben sind. Durch Verwendung eines falschen Faktors wurde die Kapazität dort zu 0,426 cm angegeben, gegenüber dem richtigen Wert von 0,349 cm. Die bezüglichen richtigen Werte, die in Tabelle 11 und Fig. 7 wiedergegeben sind, erhält man daher aus den dortigen durch Multiplikation mit dem Faktor 0,818. Ein Vergleich der Figuren zeigt, daß diese richtiggestellten Werte eine weit bessere Übereinstimmung mit der Hess-Kolhörster-Büttnerschen Kurve aufweisen.

der Größen K' ist auf möglichste Ausschaltung der aus den Körpern der Umgebung ausgelösten Sekundärstrahlen zu dringen*. Aus exakten Angaben von K' dürfen Rückschlüsse auf andere Apparatekonstanten (Kapazität!) gezogen werden.

3. In Ionisationskammern wie die Strahlungsapparate liegt K' sicher nicht unter $5{,}0 \cdot 10^9$, sobald die Wände eine Dicke von 2 bis 3 mm erreichen. Bei sonst gleichen Verhältnissen ist K' für schwerere Wandmaterialien größer als für spezifisch leichtere. $6{,}8 \cdot 10^9$ dürfe jedenfalls für Fe- und Zn-Gefäße von 3 mm Wandstärke eine obere Grenze sein.

4. Es haben sich als Absorptionskoeffizienten ergeben: $\mu_\gamma = 0{,}127\,\text{cm}^{-1}$ in Al, $\mu_{\beta_2\,\text{Al}} = 18\,\text{cm}^{-1}$ in Al, in Papier mit $\mu = 0{,}485\,\text{g cm}^{-3}$ ist: $\mu_\gamma = 4{,}69 \cdot 10^{-2}\,\text{cm}^{-1}$ ($\mu/\varrho = 0{,}67 \cdot 10^{-2}\,\text{g}^{-1}\,\text{cm}^2$), $\varrho_{\beta_2\,\text{Zn}} = 16\,\text{cm}^{-1}$ und $\mu_{\beta_2\,\text{Pb}} = 14$ bis $12\,\text{cm}^{-1}$.

5. Es darf angenommen werden, daß alle aus ganz beliebigem Material ausgelösten Sekundärelektronen ungefähr gleiche Energie besitzen, daher auf ihrem Wege durch die Luft gleich viel Ionenpaare (pro Sekundärelektron) erzeugen müssen. Das Anwachsen des Ionisationseffekts der Sekundärstrahlen, die aus Absorbern mit höherem Atomgewicht ausgelöst wurden, muß daher auf die Zunahme der vollständigen Absorption in den schwereren Atomen, nicht aber auf eine verstärkte Ionisierung durch die „schwereren" Sekundärelektronen zurückgeführt werden.

6. Es sei empfohlen, in Zukunft mit „Evescher Konstante" nur den Wert in Luft $K = 4{,}30 \cdot 10^9$ zu bezeichnen, hingegen mit „Evescher Zahl" und z. B. K' jene Werte, die in Ionisationskammern gemessen und zu deren Charakteristik herangezogen werden, zu bezeichnen. Solange in den Reduktionen keine Einheitlichkeit herrscht, ist es notwendig, durch Indizes die Bezugspunkte und, wenn auf die Absorption in den Gefäßwänden reduziert ist, auch das anzugeben, wie es ja schon zuweilen geschieht (z. B. $K'_{0^\circ 760,\,\text{Fe}}$: auf Eisen reduziert, $K'_{0^\circ 760}$: nicht reduziert). Im vorliegenden ist immer auf 0° und 760 mm Hg, sowie, wenn nicht anders angegeben, auf die Absorption in den Gefäßwänden reduziert.

7. Es werden die Ergebnisse von Absolutbestimmungen der Intensität der Hessschen kosmischen Ultrastrahlung bei Flugzeugfahrten in 2, 3, 4 und 5 km Höhe mitgeteilt.

---

* V. F. Hess, Phys. ZS. **14**, 610, 1913.

Diese Arbeit darf nicht abgeschlossen werden, ohne meinen verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. V. F. Hess, für die wissenschaftliche Führung hierbei, für die reiche Anregung, sowie seine rege Anteilnahme und stete Hilfsbereitschaft meiner unbegrenzten innigsten Dankbarkeit zu versichern. Ebenso bin ich auch den Herren Prof. Dr. Meyer und Dr. Przibram vom Institut für Radiumforschung in Wien für die Standardisierung der Ra-Präparate und die bezüglichen Mitteilungen zum größten Dank verpflichtet. Rat und Hilfe fand ich auch jederzeit und bereitwilligst bei Herrn Assistenten Dr. Steinmaurer, wofür herzlichst zu danken ich hier nicht verabsäumen darf.

Graz, Universität, Lehrkanzel für Experimentalphysik.

Zur Theorie der Magnetostriktion und der Magnetisierungskurve.

Von **W. Heisenberg** in Leipzig.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. März 1931.)

Es wird die Frage diskutiert, welchen Platz die Hypothese der spontan magnetisierten Elementargebiete in der Quantentheorie des Ferromagnetismus einnimmt. Dann wird die genannte Hypothese zur Berechnung der Magnetostriktion von Eisenkristallen unterhalb der Sättigungsmagnetisierung verwendet; ferner wird eine Besonderheit im elastischen Verhalten solcher Kristalle besprochen; schließlich werden die von Becker und Akulov vorgeschlagenen Deutungen der Hysteresiserscheinungen diskutiert.

Die Weisssche Theorie des Ferromagnetismus gibt in ihrer quantentheoretischen Fassung bisher eine befriedigende Beschreibung derjenigen ferromagnetischen Vorgänge, bei denen die magnetischen Wechselwirkungen der Elementarmagnete vernachlässigt werden können; d. h. das Verhalten von ferromagnetischen Körpern in Feldern, die größer sind als etwa 10^4 bis 10^5 Gauß, wird durch die Theorie richtig wiedergegeben. Für die Vorgänge unterhalb der Sättigungsmagnetisierung dagegen ist die Theorie erst anwendbar*, wenn man auch die magnetischen Wechselwirkungen der Spinmagnete und ähnliche Effekte** mit berücksichtigt. Den Terminus „Sättigungsmagnetisierung" werden wir hier so verwenden, wie es die Experimentalphysiker tun, er bedeutet also *nicht* etwa Parallelstellung aller Elektronenspins, sondern bezeichnet die oberhalb 10^5 Gauß nach der Weissschen Theorie herrschende, temperatur*abhängige* Magnetisierung. In der letzten Zeit sind eine Reihe von wichtigen Arbeiten erschienen, in denen gezeigt wird, daß sich die Magnetostriktion von Einkristallen im Falle der Sättigung qualitativ und bei geeigneter Wahl der Konstanten quantitativ erklären läßt durch die magnetischen Wechselwirkungen der Elementarmagnete, wobei unbewußt*** oder bewußt**** angenommen wird, daß die Parallelstellung der Magnete bereits durch die Weissschen Austauschkräfte erfolgt sei und nichts mehr mit den magnetischen Kräften zu tun

* Dieser Punkt wurde übersehen von K. Honda, ZS. f. Phys. **63**, 141, 1930 und N. Akulov, ebenda **64**, 559, 1930.

** Vgl. die ausführlichen Untersuchungen von F. Bloch u. G. Gentile, ZS. f. Phys. (im Erscheinen).

*** N. Akulov, ZS. f. Phys. **52**, 389, 1928; **54**, 582, 1929; **57**, 249, 1929; **29**, 254, 1929; **64**, 817, 1930; **66**, 534, 1930; Phys. ZS. **32**, 107, 1931.

**** G. Mahayani, Phil. Trans. (A) **228**, 63, 1929; R. Becker, ZS. f. Phys. **62**, 553, 1930; **64**, 660, 1930.

habe. Ferner haben Becker (l. c.) und Akulov (l. c.) auf den Zusammenhang zwischen Magnetostriktion und Magnetisierungskurve hingewiesen.

Akulov hat seine Ergebnisse auch auf den Fall extrapoliert, wo die Magnetisierung erheblich kleiner ist als die Sättigungsmagnetisierung; hiergegen lassen sich meines Erachtens schwerwiegende theoretische Bedenken geltend machen, und die späteren Rechnungen werden zeigen, daß die Akulovsche Extrapolation an einigen Stellen zu unrichtigen Resultaten geführt hat*.

§ 1. Der Zustand eines ferromagnetischen Einkristalls, dessen Magnetisierung geringer ist als die Sättigungsmagnetisierung, ist in der letzten Zeit von Bloch eingehend untersucht worden. Obwohl die Blochschen Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, sollen hier einige Resultate erwähnt werden, die als gesichert angesehen werden können und die für das Folgende Bedeutung haben. Der Kristall zerfällt — wie man bisher stets vermutet hat — magnetisch in fadenförmige Elementargebiete, innerhalb deren der Kristall bis zur (temperaturabhängigen) Sättigung magnetisiert ist. Die Ummagnetisierung des Kristalls z. B. bei Änderung des äußeren Feldes vollzieht sich *nicht* durch Drehung der etwa in ihrer Form gegebenen Elementargebiete, sondern durch Verschiebung der Grenzen der Elementargebiete, d. h. Gebiete der einen Spinrichtung wachsen auf Kosten der Gebiete der anderen Spinrichtung. Daraus folgt, daß das Ummagnetisieren im allgemeinen nicht mit Energieänderung verknüpft ist und daß man in Einkristallen die Verteilung der Elementargebiete bei gegebenen äußeren Feldern (und eventuell bei gegebenen Gitterstörungen) als statistischen Gleichgewichtszustand berechnen kann, ohne sich für die *Einstellung* des Gleichgewichts zu interessieren. Auf Grund dieser Vorstellungen sollen im folgenden Magnetostriktion und verwandte Erscheinungen unterhalb der Sättigungsmagnetisierung behandelt werden. Es soll hervorgehoben werden, daß ganz ähnliche Überlegungen schon vielfach in der Literatur angestellt wurden; doch sind mir Anwendungen auf die im folgenden diskutierten Probleme nicht bekannt geworden.

Ich möchte im folgenden zunächst ein spezielles einfaches Beispiel, nämlich das Verhalten von Kobalteinkristallen, besprechen, um die Methode klarzumachen. Wählen wir die hexagonale Achse als X-Achse und be-

* In einer neuerdings erschienenen Arbeit vertritt Akulov (ZS. f. Phys. **67**, 794, 1931) abweichend von seinen bisherigen Untersuchungen die übliche Hypothese der Elementargebiete und gibt damit das sogenannte „Anisotropiegesetz" für Vorgänge *unterhalb* der Sättigungsmagnetisierung auf.

zeichnen die Richtungskosinus des Magnetisierungsvektors mit α_1, α_2, α_3, so wird der magnetische Dipolanteil der freien Energie pro Volumeneinheit des Kristalls *im Falle der Sättigung*

$$F = C_0 - C_1 \alpha_1^2. \tag{1}$$

wie man ohne weiteres aus Symmetriegründen schließen kann. Für Kobalt ist empirisch C_1 positiv. Wir fragen nun nach der freien Energie als Funktion der Magnetisierung J (pro Volumeneinheit) mit den Komponenten J_x, J_y, J_z. Der Einfachheit halber setzen wir $J_z = 0$. Die Sättigungsmagnetisierung nennen wir J_∞.

Die Gleichung (1) läßt sich auch auf die einzelnen Elementargebiete anwenden, da diese bis zur Sättigung magnetisiert sind. Daraus folgt, daß sich im unmagnetischen Zustand sämtliche Elementargebiete parallel oder antiparallel zur Achse (der Richtung leichtester Magnetisierung) einstellen, da diese Anordnung die kleinste Energie liefert. Die wahrscheinlichste Anordnung ist natürlich die, wo ebenso viele Gebiete parallel wie antiparallel zur Achse stehen. Magnetisiert man nun parallel zur Achse, so ist hierzu gar kein merklicher Energieaufwand nötig, da das Umklappen der Elementargebiete nach (1) ohne Energieänderung erfolgt. Nur die freie Energie wird etwas vergrößert, da man die Entropie bei der Orientierung verkleinert. Die hiervon herrührenden Beträge wurden von Bloch (l. c.) abgeschätzt und sollen im folgenden vernachlässigt werden. Magnetisiert man jedoch senkrecht zur Achse, so ist es dazu nötig, sämtliche Elementargebiete aus der X-Achse herauszudrehen, wobei es am wahrscheinlichsten ist, daß sämtliche Gebiete um den gleichen Winkel gedreht werden. Sei die mittlere Anzahl der Gebiete pro Volumeneinheit N, ihr mittleres Volumen also $1/N$, so wird die Energiedifferenz eines Gebiets gegen die Energie im unmagnetischen Zustand im Mittel

$$\frac{1}{N} \cdot C_1 (1 - \alpha_1^2) = \frac{1}{N} C_1 \left(\frac{J_y}{J_\infty}\right)^2,$$

also die Energie pro Volumeneinheit

$$C_1 \left(\frac{J_y}{J_\infty}\right)^2.$$

Die gesamte freie Energie unter Berücksichtigung eines äußeren Magnetfeldes H (H_x, H_y) und des Entmagnetisierungsfaktors γ lautet schließlich:

$$F = F_0(J) + C_1 \left(\frac{J_y}{J_\infty}\right)^2 - H_x J_x - H_y J_y + \frac{\gamma}{2} J^2. \tag{2}$$

$F_0(J)$ ist hierbei eine Funktion, die, wie oben erwähnt, für $J < J_\infty$ praktisch konstant ist und die in der Gegend $J = J_\infty$ nach der Weissschen Theorie außerordentlich steil ansteigt, so daß es nicht möglich ist, über J_∞ mit Feldern der Ordnung 10^4 Gauß hinauszukommen. Für die Magnetisierungskurve folgt nach (2)

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial J_x} &= \frac{\partial F_0}{\partial J}\frac{J_x}{J} - H_x + \gamma J_x = 0, \\ \frac{\partial F}{\partial J_y} &= \frac{\partial F_0}{\partial J}\frac{J_y}{J} + \left(\frac{2C_1}{J_\infty^2} + \gamma\right) J_y - H_y = 0. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Also für

$$J_x^2 + J_y^2 < J_\infty^2$$

ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} J_x &= \frac{1}{\gamma} H_x; \quad J_y = \frac{1}{\gamma + \dfrac{2C_1}{J_\infty^2}} \cdot H_y \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

und für $J_x^2 + J_y^2 = J_\infty^2$ durch Elimination von $\partial F_0/\partial J$:

$$\frac{2C_1}{J_\infty^2} - \frac{H_y}{J_y} + \frac{H_x}{J_x} = 0. \tag{5}$$

Die Gleichungen (3) bis (5) geben eine qualitative und nach geeigneter Wahl der Konstanten C_1 quantitative Beschreibung der Versuche von Kaya*.

§ 2. Das gleiche Verfahren soll nun angewendet werden zur Berechnung der Magnetostriktion von Eiseneinkristallen. Die Richtungen leichtester Magnetisierung sind im Falle des Eisens die Würfelkanten, d. h. die Richtungen 100, 010, 001. Man wird also annehmen müssen, daß im unmagnetischen Zustand die Elementargebiete parallel zu den Würfelkanten orientiert sind, wobei gleichviele Gebiete auf jede der sechs Kantenrichtungen fallen.

Wir fragen zunächst, wie sich die Verteilung ändert, wenn eine bestimmte Magnetisierung parallel zur 100-Richtung vorgeschrieben wird. Zur statistischen Rechnung wird es erlaubt sein, näherungsweise alle Elementargebiete als gleich groß anzunehmen und ihre Anzahl N als gegeben anzusehen. Eine solche Vereinfachung ist strenggenommen unzulässig; man hätte eigentlich eine ins einzelne gehende Statistik der Elementargebiete im Sinne der Blochschen Untersuchung zu treiben. Da ins Endresultat aber weder die Größe, noch die Anzahl der Gebiete eingeht, so

* S. Kaya, Sc. Reports Tôhoku Imperial Univ. Tokyo 17, 1157, 1928.

dürfte die genannte Vereinfachung nicht zu erheblichen Fehlern führen. Es sollen also N_1 Gebiete parallel zur X-Achse, d. h. zur 100-Richtung stehen, N_3 Gebiete antiparallel zu dieser Richtung, und die Anzahl der Gebiete in den übrigen vier Richtungen sei im ganzen N_2. Die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Verteilung N_1, N_2, N_3 ist dann

$$W = \frac{N!}{N_1!\,N_2!\,N_3!}\left(\tfrac{1}{6}\right)^{N_1}\left(\tfrac{4}{6}\right)^{N_2}\left(\tfrac{1}{6}\right)^{N_3}, \tag{6}$$

wofür man näherungsweise schreiben kann

$$\left.\begin{aligned}\log W = {} & N\log N - N_1\log N_1 - N_2\log N_2 - N_3\log N_3 \\ & + N_1\log\tfrac{1}{6} + N_2\log\tfrac{2}{3} + N_3\log\tfrac{1}{6}.\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Die Nebenbedingungen für die Verteilung sind

$$\left.\begin{aligned}N_1 + N_2 + N_3 &= N \\ \text{und}\qquad N_1 - N_3 &= N\cdot\frac{J}{J_\infty} = N\cdot\delta.\end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Für das Maximum von $\log W$ findet man also die Bedingungen (λ, μ sind Lagrangesche Faktoren):

$$\begin{aligned}-\log N_1 - 1 + \log\tfrac{1}{6} + \lambda + \mu &= 0,\\ -\log N_2 - 1 + \log\tfrac{2}{3} + \lambda &= 0,\\ -\log N_3 - 1 + \log\tfrac{1}{6} + \lambda - \mu &= 0,\end{aligned}$$

und es folgt

$$16\,N_1 N_3 = N_2^2. \tag{9}$$

Eliminiert man N_2 und N_3 aus (8) und setzt in (9) ein, so folgt

$$16\,N_1(N_1 - N\delta) = (N - 2\,N_1 + N\delta)^2,$$

oder, wenn $N_1/N = x$ gesetzt wird,

$$16\,x(x-\delta) = (1 - 2\,x + \delta)^2$$

und

$$x = \frac{3\delta - 1}{6} + \tfrac{1}{3}\sqrt{3\delta^2 + 1}. \tag{10}$$

Ebenso folgt:

$$\left.\begin{aligned}\frac{N_2}{N} &= \tfrac{4}{3} - \tfrac{2}{3}\sqrt{3\delta^2+1},\\ \frac{N_3}{N} &= -\frac{3\delta+1}{6} + \tfrac{1}{3}\sqrt{3\delta^2+1},\\ \delta &= \frac{J}{J_\infty}.\end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Um die Magnetostriktion als Funktion der Magnetisierung zu berechnen, ist es jetzt nur noch nötig, die Magnetostriktion der Elementargebiete zu studieren. Da die Elementargebiete bis zur Sättigung magnetisiert sind, können wir die Formeln von Akulov übernehmen. Für die

relative Längenänderung eines Gebiets mit der Magnetisierungsrichtung α_1, α_2, α_3, gemessen in der Richtung β_1, β_2, β_3, gilt:

$$\left(\frac{\delta l}{l}\right)_{\alpha,\beta} = c + \varkappa_1 \sum_{i \neq j} \alpha_i^2 \beta_j^2 - \varkappa_2 \sum_{i \neq j} \alpha_i \beta_i \alpha_j \beta_j. \tag{12}$$

Auch diese Formel folgt ohne weiteres aus Symmetriebetrachtungen, es ist völlig überflüssig, zu ihrer Ableitung Gittersummen auszuwerten. Die additive Konstante c in (12) bedeutet, daß nur Unterschiede der Längenänderung in verschiedenen Richtungen bestimmt werden können, da der unmagnetische Zustand des Elementargebiets bei der gegebenen Temperatur nicht realisierbar ist.

Fällt nun die Magnetisierungsrichtung mit einer der Hauptachsen zusammen, so ergibt sich

a) Für den Longitudinaleffekt ($\alpha_i = \beta_i$):

$$\frac{\delta l}{l} = c. \tag{13}$$

b) Für den Transversaleffekt $\sum_i \alpha_i \beta_i = 0$:

$$\frac{\delta l}{l} = c + \varkappa_1. \tag{14}$$

Für die gesamte relative Längenänderung parallel zur X-Achse ergibt sich also schließlich:

$$\begin{aligned} \frac{\delta l}{l} &= c\frac{N_1}{N} + (c + \varkappa_1)\frac{N_2}{N} + c\frac{N_3}{N} \\ &= c + \varkappa_1 \frac{N_2}{N}. \end{aligned} \tag{15}$$

Im unmagnetischen Zustand definieren wir $\delta l/l = 0$ und finden daher

$$0 = c + \varkappa_1 \cdot \tfrac{2}{3}; \tag{16}$$

im Zustande völliger Sättigung ($N_2 = N_3 = 0$) wird

$$\left(\frac{\delta l}{l}\right)_{\text{satt.}} = \lambda_0 = c. \tag{17}$$

Die Konstanten c und $\varkappa_1$ bestimmen sich also aus den Gleichungen:

$$c = \lambda_0; \quad \varkappa_1 = -\tfrac{3}{2}\lambda_0. \tag{18}$$

λ_0 hat empirisch bei Eisen ungefähr den Wert $1{,}95 \cdot 10^{-5}$. Übrigens folgt aus $\varkappa_1 = -\frac{3}{2}\lambda_0$ und $c = \lambda_0$ nach (12), daß die Magnetostriktion ohne Volumenänderung erfolgt.

Für die Magnetostriktion bei mittleren Magnetisierungen folgt aus (15), (11) und (8):

$$\frac{\delta l}{l} = \lambda_0 - \tfrac{3}{2}\lambda_0 \cdot \left(\tfrac{4}{3} - \tfrac{3}{3}\sqrt{3\delta^2 + 1}\right)$$

$$= +\lambda_0 \left(-1 + \sqrt{1 + 3\left(\frac{J}{J_\infty}\right)^2}\right). \tag{19}$$

Wir gehen nun dazu über, die entsprechende Rechnung für die 111-Richtung durchzuführen. Durch die Magnetisierung in der 111-Richtung werden zunächst die drei der betreffenden 111-Richtung nächstliegenden Kantenrichtungen für die Elementargebiete bevorzugt und die Magnetisierung läßt sich ohne merkliche Energieänderung durchführen, bis alle Elementargebiete in diesen Kantenrichtungen eingestellt sind. Die Magnetisierung in der 111-Richtung beträgt dann $J_\infty/\sqrt{3}$. Bis zu diesem Punkt ist die Magnetostriktion exakt Null. Es folgt nämlich aus (12) für

$$\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\left(\frac{\delta l}{l}\right)_{100;\,111} = \lambda_0 \left(1 - \tfrac{3}{2} \sum_{i \neq j} \alpha_i^2 \beta_j^2\right) = 0. \tag{20}$$

Von $J = J_\infty/\sqrt{3}$ ab werden die Elementargebiete aus den Würfelkanten herausgedreht und geben alle den gleichen Beitrag zur Magnetostriktion. Sei ε der Kosinus des Winkels, den ein ursprünglich in der 100-Achse orientiertes Gebiet mit der 111-Richtung einschließt, so gilt

$$\alpha_1 = \varepsilon \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} + \sqrt{\frac{2}{3}(1 - \varepsilon^2)} \quad \text{und} \quad \varepsilon = \frac{J}{J_\infty},$$

$$\alpha_2 = \alpha_3 = \sqrt{\frac{1 - \alpha_1^2}{2}}.$$

Für die Magnetostriktion für mittlere Magnetisierungen erhält man also

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\delta l}{l}\right)_{111;\,111} &= -\frac{2}{3}\varkappa_2 \left(2\alpha_1 \sqrt{\frac{1 - \alpha_1^2}{2}} + \frac{1 - \alpha_1^2}{2}\right), \\ \text{wobei} \qquad \alpha_1 &= \frac{J}{J_\infty \cdot \sqrt{3}} + \sqrt{\frac{2}{3}\left[1 - \left(\frac{J}{J_\infty}\right)^2\right]}. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Insbesondere gilt für die Sättigung

$$\left(\frac{\delta l}{l}\right)_{111;\,111} = -\frac{2}{3}\varkappa_2 = -\lambda_1; \quad \text{also} \quad \varkappa_2 = \frac{3}{2}\lambda_1 \tag{22}$$

und schließlich

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\delta l}{l}\right)_{111;\,111} &= 0 \quad \text{für} \quad 0 \leqq J \leqq \frac{J_\infty}{\sqrt{3}} \\ &= -\lambda_1\left(2\alpha_1\sqrt{\frac{1-\alpha_1^2}{2}} + \frac{1-\alpha_1^2}{2}\right) \text{ für } \frac{J_\infty}{\sqrt{3}} \leqq J \leqq J_\infty.\end{aligned}\right\} \tag{23}$$

λ_1 hat empirisch etwa den Wert $1{,}7 \cdot 10^{-5}$.

Wir wollen endlich die entsprechende Rechnung auch für die 110-Richtung durchführen. Dabei sei N_1 die Anzahl der Gebiete, die nach den beiden der 110-Richtung nächstliegenden Kanten orientiert sind, N_3 die Anzahl für die genau entgegengesetzten Richtungen, N_2 die Anzahl für die zur 110-Richtung senkrechten Kanten. Durch eine einfache Rechnung, die völlig analog ist zu den Gleichungen (6) bis (11), findet man für $J \leqq \frac{J_\infty}{\sqrt{2}}$:

$$N_1 N_3 = N_2^2 \quad \text{und} \quad N_1 - N_3 = N \cdot \sqrt{2}\,\frac{J}{J_\infty} = N\sqrt{2}\cdot\delta, \tag{24}$$

$$x = \frac{N_1}{N},$$

$$x(x - \delta\sqrt{2}) = (1 - 2x + \delta\sqrt{2})^2, \tag{25}$$

$$\left.\begin{aligned} x = \frac{N_1}{N} &= \frac{3\delta\sqrt{2}+4}{6} - \frac{1}{6}\sqrt{4-6\delta^2}, \\ \frac{N_2}{N} &= -\frac{1}{3} + \frac{1}{3}\sqrt{4-6\delta^2}, \\ \frac{N_3}{N} &= \frac{-3\delta\sqrt{2}+4}{6} - \frac{1}{6}\sqrt{4-6\delta^2}. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Die senkrecht zur 110-Richtung orientierten Gebiete tragen nach (12) $-\frac{1}{2}\lambda_0$ zur Magnetostriktion bei, die in den anderen Kanten liegenden ergeben $+\frac{1}{4}\lambda_0$. Also folgt für die Magnetostriktion

$$\left(\frac{\delta l}{l}\right)_{110;\,110} = \frac{\lambda_0}{N}\left(\frac{N_1+N_3}{4} - \frac{N_2}{2}\right) = \frac{\lambda_0}{4}\left(2 - \sqrt{4-6\left(\frac{J}{J_\infty}\right)^2}\right). \tag{27}$$

Für $J \geqq J/\sqrt{2}$ werden die Gebiete aus den beiden bevorzugten Kanten heraus auf die 110-Richtung zu gedreht. Sei ε der Kosinus des Winkels, den sie mit der 110-Richtung einschließen, so gilt (für die Gebiete, die ursprünglich in der 100-Richtung standen)

$$\alpha_1 = \frac{\varepsilon + \sqrt{1-\varepsilon^2}}{\sqrt{2}}; \quad \alpha_2 = \sqrt{1-\alpha_1^2}; \quad \alpha_3 = 0.$$

Also folgt für die Magnetostriktion nach (12):

$$\left(\frac{\delta l}{l}\right) = \lambda_0 - \frac{3}{4}\lambda_0 - \frac{3}{2}\lambda_1 \cdot \alpha_1 \alpha_2 = \frac{\lambda_0}{4} - \frac{3}{4}\lambda_1 (2\varepsilon^2 - 1). \qquad (28)$$

Wegen $\varepsilon = J/J_\infty$ gilt also

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\delta l}{l}\right)_{110;\,110} &= \frac{\lambda_0}{4}\left(2 - \sqrt{4 - 6\left(\frac{J}{J_\infty}\right)^2}\right) \quad \text{für} \quad 0 \leqslant J \leqslant \frac{J_\infty}{\sqrt{2}}, \\ &= \frac{\lambda_0}{4} - \frac{3\lambda_1}{4}\left[2\left(\frac{J}{J_\infty}\right)^2 - 1\right] \quad \text{für} \quad \frac{J_\infty}{\sqrt{2}} \leqslant J \leqslant J_\infty. \end{aligned}\right\} \qquad (29)$$

Die aus (19), (23) und (29) sich ergebenden Kurven sind in Fig. 1 eingetragen (dabei ist $\lambda_0 = 1{,}95 \cdot 10^{-5}$, $\lambda_1 = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$ angenommen, die Punkte bedeuten die von Webster* gemessenen Werte

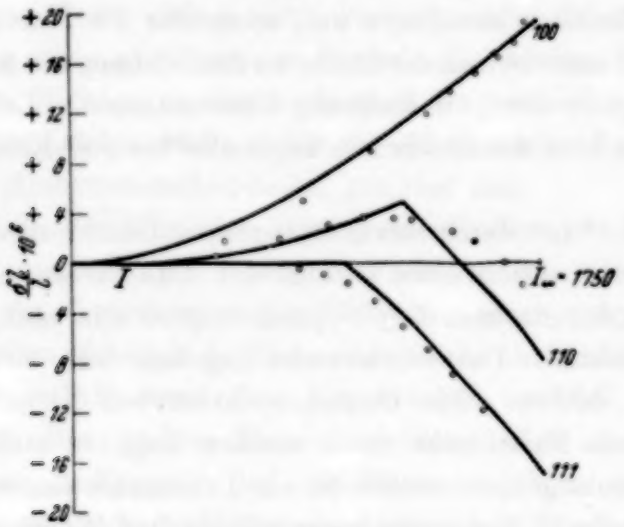


Fig. 1.

Vergleicht man die Formeln für die Längenänderung in den verschiedenen kristallographischen Richtungen, so sieht man, daß das von Akulov vermutete „Gesetz der ferromagnetischen Anisotropie" für Werte von J unterhalb der Sättigung nicht gilt, wie man auch aus den experimentellen Resultaten von Webster schließen kann.

§ 3. Eine weitere interessante Konsequenz der hier durchgeführten Berechnungen ergibt sich für die elastischen Eigenschaften eines Eisenein**kristalls.**

Da die Magnetostriktion von Eisen in der 100-Richtung positiv ist, so hat eine Dehnung des Kristalls in dieser Richtung zunächst nur zur

* W. Webster, Proc. Roy. Soc. London (A) **109**, 570, 1925.

Folge, daß die Elementargebiete sich in die Richtung des Zuges (teils parallel, teils antiparallel) einzustellen suchen, daß also so viele Elementargebiete aus den anderen Würfelkanten in die gedehnte Kante wandern, bis ihre Magnetostriktion der Dehnung entspricht. Dieser Prozeß erfolgt nahezu ohne Energieänderung, nur die freie Energie muß sich wegen der Entropieverminderung etwas vergrößern. Erst wenn alle Elementargebiete in der betreffenden 100-Richtung stehen, d. h. wenn die Dehnung gleich der Magnetostriktion bei Sättigung in der betreffenden Richtung geworden ist, ist ein erheblicher Energieaufwand — so, wie er den elastischen Kräften entspricht — nötig, um den Kristall weiter zu dehnen. Bei dem ganzen Prozeß bleibt der Kristall selbstverständlich unmagnetisch, da stets ebenso viele Gebiete parallel wie antiparallel zur Richtung des Zuges stehen. Trägt man die Längenänderung des Kristalls bei Zug in der 100-Richtung als Funktion des Zuges auf, so müßte die Kurve also einen deutlichen Knick aufweisen an der Stelle, wo die Dehnung mit der Sättigungsmagnetostriktion in der 100-Richtung übereinstimmt. Leider sind mir keine Messungen über die elastischen Eigenschaften von Eiseneinkristallen bekannt.

§ 4. Becker* hat durch thermodynamische Überlegungen hergeleitet, daß die Magnetostriktion eines parallel zur Drahtachse magnetisierten Nickeldrahtes unter starkem Zug $1^1/_2$mal so groß sein muß, wie die am unverzerrten Material. Das Beckersche Ergebnis läßt sich anschaulich folgendermaßen deuten: Die Magnetostriktion von Nickel ist negativ. Dehnt man einen Nickeldraht durch starken Zug, so stellen sich also sämtliche Elementargebiete senkrecht zur Drahtachse ein, wobei sich der Draht um die halbe Sättigungsmagnetostriktion [vgl. Gleichung (12)] *ohne* Energieänderung, um den Rest *mit* Änderung der elastischen Energie ausdehnt. Stellt man nun durch ein starkes Magnetfeld sämtliche Elementarmagnete parallel zur Achse, so wird zunächst die genannte Dehnung um die halbe Sättigungsmagnetostriktion rückgängig gemacht, dann kontrahiert sich der Draht um die gewöhnliche Magnetostriktion, so daß im ganzen das 1,5fache der gewöhnlichen Sättigungsmagnetostriktion resultiert. Unterhalb der Sättigung sind die Vorgänge etwas verwickelter, wir wollen sie nicht ausführlich durchrechnen.

§ 5. Schließlich sollen noch kurz die Änderungen besprochen werden, die an den Magnetisierungskurven von Eisen durch Zug z. B. in der 100-Richtung entstehen. Akulov** hat eine Theorie der Hysteresisverluste

* R. Becker, l. c., ZS. f. Phys. **64**, 660, 1930.
** N. Akulov, l. c., ZS. f. Phys. **64**, 817, 1930.

und der Magnetisierungskurven auf die Annahme gegründet, daß z. B. Eisenkristalle (oder wenigstens kleinere Stücke von ihnen) durch starken Zug etwa in der 100-Richtung zu remanenten Magneten werden könnten. Diese Annahme rechtfertigt er durch die Hypothese, daß die Magnetostriktion eines Eisenkristalls von äußeren Spannungen unabhängig sei; macht man diese Hypothese, so folgt in der Tat das Akulovsche Ergebnis auf rein thermodynamischem Wege. Aus der üblichen Vorstellung der Elementargebiete ergibt sich jedoch ohne weiteres, wie oben gezeigt wurde, daß die genannte Hypothese unrichtig ist, wodurch der Akulovschen Theorie der Hysteresis jede Grundlage genommen scheint. Eine einfache Überlegung zeigt unmittelbar, daß Eisenkristalle durch Zug etwa in der 100-Richtung nicht zu permanenten Magneten werden. Der Zug bewirkt ja nur, daß sämtliche Elementargebiete sich in die Achse des Zuges einstellen, und zwar ebenso viele parallel, wie antiparallel. Die Magnetisierungskurven bei Zug sehen also genau so aus, wie die üblichen Magnetisierungskurven in den Richtungen der leichtesten Magnetisierung. Trotz ihrer experimentellen Erfolge dürfte daher die Akulovsche Theorie kaum zur Deutung der Hysteresiserscheinungen geeignet sein.

Eine andere Deutung der Hysteresiserscheinungen ist vorher von Becker (l. c.) vorgeschlagen worden. Nach Becker hindern die durch Bearbeitung oder Verunreinigung entstehenden inneren Spannungen eines ferromagnetischen Materials die Elementargebiete am Umklappen. Solange die Gebiete, innerhalb deren diese Verzerrungen merklich variieren, groß sind gegen die Blochschen Elementargebiete, folgt allerdings aus der hier vertretenen Auffassung, daß die Elementargebiete stets umklappen oder richtiger: sich stets verkleinern und vergrößern können. Wenn jedoch die von Becker diskutierten Verzerrungen innerhalb eines Elementargebiets schon merklich variieren, so läßt sich ein solcher Schluß nicht mehr ziehen und es ist wohl möglich, daß eine eingehendere Diskussion eine befriedigende Deutung der Hysterese geben würde. Allerdings müßte man zu diesem Zweck wohl besonders die Vorgänge bei der Vergrößerung eines Elementargebiets unter Einfluß eines äußeren Magnetfeldes eingehend untersuchen.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Zum Einfluß der Spaltbreite auf die Intensitätsverteilung in Spektrallinien. II.

Von **P. H. van Cittert** in Utrecht.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 27. März 1931.)

Eine Methode wird angegeben, um mit Hilfe der Intensitätsverteilung, welche ein Spektrograph für vollkommen monochromatisches Licht geben würde (die „Apparatsverteilung") aus der beobachteten „scheinbaren Verteilung" die „wahre Verteilung" zu berechnen. Für die Apparatsverteilung wird ein Ausdruck gegeben, welcher für sehr viele Fälle gültig ist. — Der Fall, daß das Prisma eines Prismenspektrographen absorbierend ist, wird diskutiert. Gezeigt wird, daß man mit stark absorbierenden Prismen beträchtlich verbreiterte Linien beobachtet, und daß man für die Beobachtung des äußersten Ultravioletts mit einem Quarzspektrographen mit Vorteil sehr scharfe Prismen verwenden kann.

Im ersten Teil dieser Arbeit* ist gezeigt worden, daß die Intensitätsverteilung in einer Spektrallinie nicht nur vom Spektralapparat und von der Spaltbreite abhängt, sondern auch von der Weise der Spaltbeleuchtung und vom Öffnungswinkel des Lichtbündels, welches, geometrisch optisch gerechnet, in den Kollimator eintritt. Die beiden gebräuchlichen Methoden der Spaltbeleuchtung wurden betrachtet, nämlich erstens der Fall, daß eine ausgedehnte Lichtquelle in einiger Entfernung vor den Spalt gestellt wird, und zweitens der Fall, daß die Lichtquelle mit Hilfe einer Kondensorlinse scharf in der Spaltebene abgebildet wird.

Es ist jedoch möglich, zu zeigen, daß diese beiden Methoden der Spaltbeleuchtung dasselbe Resultat geben müssen, und daß man in allen Fällen, wo man das Bild der Lichtquelle von dem Spalt aus unter einem größeren Winkel sieht als die Kondensorlinse, diese Linse durch eine homogen leuchtende Lichtquelle ersetzt denken kann. In der Tat führen die in der ersten Arbeit gegebenen Ausdrücke (l. c. S. 556 bis 558 bzw. 560) bei Entwicklung noch Potenzen von ψ_0 zu vollkommen identischen Reihen.

Denken wir uns, daß die Phase der Schwingung durch den Punkt L (Fig. 1) der Lichtquelle Lq in C verursacht, k_L sei, dann ist die Schwingung, durch die ganze Lichtquelle im Punkte P verursacht:

$$S_P \infty \sum_L \sin\left(n t + k_L - \frac{2\pi p}{\lambda}\right),$$

* ZS. f. Phys. **65**, 547, 1930.

worin

$$p = PQ = PL - CL.$$

Nehmen wir jetzt eine Lichtquelle, welche mittels einer Kondensorlinse KL in Bi abgebildet wird. Das Bild des Punktes L' der Lichtquelle ist dann der Punkt L (Fig. 2). Setzen wir wieder die Phase des von L' herrührenden Lichtes im Zentrum C der Linse gleich k_L, dann ist die

Fig. 1.

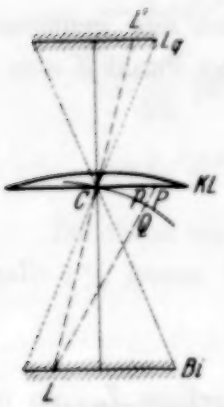


Fig. 2.

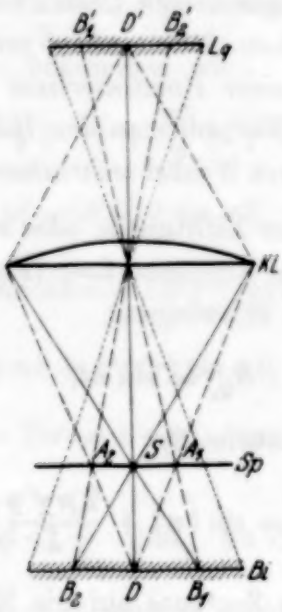


Fig. 3.

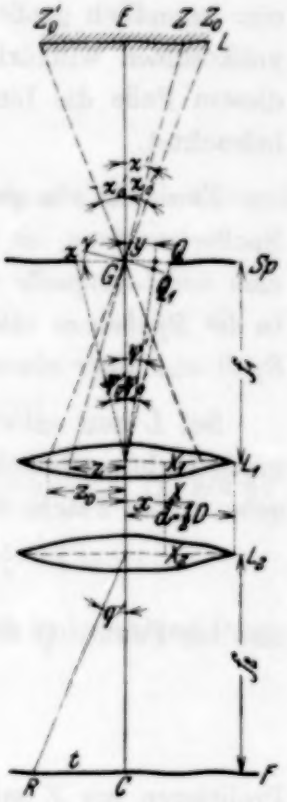


Fig. 4.

Phase im Punkte Q ($LQ = LC$) gleichfalls k_L und also die Phase im Punkte P der Hinterfläche der Linse $k_L - \frac{2\pi p}{\lambda}$, wenn wieder $PQ = p$ gesetzt wird. Die durch die ganze Lichtquelle in der Hinterfläche der Kondensorlinse verursachte Schwingung ist also wieder gegeben durch

$$S_P \infty \sum_L \sin\left(nt + k_L - \frac{2\pi p}{\lambda}\right).$$

Um also die Phasenverteilung in der Hinterfläche der Linse zu finden, braucht man nur das Bild der Lichtquelle als neue Lichtquelle zu betrachten.

Denken wir uns jetzt irgendwo die Spaltfläche Sp mit dem engen Spalt S gestellt (Fig. 3). Der Punkt D' der Lichtquelle gibt dann in der Spaltebene

einen Lichtfleck $A_1 A_2$. Andere Punkte der Lichtquelle geben Flecke, welche gegen $A_1 A_2$ verschoben sind. Punkte der Lichtquelle außerhalb $B_1' B_2'$ (oder Punkte des Bildes außerhalb $B_1 B_2$) tragen jedoch zur Spaltbeleuchtung nicht mehr bei. Ist also das Bild größer als $B_1 B_2$, oder, was dasselbe ist, sieht man das Bild der Lichtquelle aus S unter einem größeren Winkel als die Kondensorlinse KL, dann darf man, um die Spaltbeleuchtung zu berechnen, ruhig die Lichtquelle als unendlich groß betrachten. Aber eine unendlich große Lichtquelle wird die Linse ganz homogen mit einer vollkommen willkürlich verteilten Phase beleuchten. Also darf man in diesem Falle die Linse als die Lichtquelle betrachten, welche den Spalt beleuchtet.

Es macht also ganz und gar keinen Unterschied für die Berechnung der Spaltbeleuchtung, ob man einen Selbstleuchter vor den Spalt stellt oder ob man die Lichtquelle mittels einer Kondensorlinse mehr oder weniger scharf in der Spaltebene abbildet. Nur soll man das Bild der Lichtquelle von dem Spalt aus unter einem größeren Winkel wahrnehmen als die Kondensorlinse.

Sei L nun entweder eine Lichtquelle oder eine durch eine genügend große Lichtquelle beleuchtete Kondensorlinse (Fig. 4). Der Punkt Z von L gebe in der Fläche GQ_1 die Schwingung

$$S_{Q_1} \infty \sin nt,$$

also im Punkte Q der Spaltebene Sp:

$$S_Q \infty \sin\left(nt + \frac{2\pi\chi' y}{\lambda}\right).$$

Projizieren wir Z mit G als Zentrum auf die Kollimatorlinse L_1, so ist

$$\chi' y = \chi' f_1 \psi' = z\psi',$$

also

$$S_Q \infty \sin\left(nt + \frac{2\pi\psi' z}{\lambda}\right)$$

oder

$$S_Q \infty \sin(nt + \psi z),$$

wenn

$$\psi = \frac{2\pi\psi'}{\lambda}.$$

Das Spaltelement $d\psi$ gibt also über den Punkt X im Punkte R der Fokalebene F die Schwingung

$$S_R' \infty \sin(nt + \psi z + \psi x - \varphi x)\, d\psi dx$$

(vgl. l. c. S. 555), und es wird also durch den Punkt Z der Lichtquelle im Punkte R der Fokalebene die Totalschwingung verursacht:

$$S_R \infty \int_{-\psi_0}^{+\psi_0} d\psi \int_{-d}^{+d} dx \sin(nt + \psi z + \psi x - \varphi x)$$

oder

$$S_R \infty d \int_{-\psi_0}^{+\psi_0} d\psi \sin(nt + \psi z) \frac{\sin(\varphi - \psi) d}{(\varphi - \psi) d},$$

$$S_R \infty d \int_{-\psi_0}^{+\psi_0} J(\varphi, \psi)\, d\psi.$$

Setzen wir $\varphi d = \gamma$ und $\frac{\sin\gamma}{\gamma} = f(\gamma)$ und entwickeln wir den Integrand nach Potenzen von ψ, so bekommen wir

$$J(\gamma, \psi) = f(\gamma) \sin nt + \psi \{\cdots\} + \frac{\psi^2}{2} \{d^2 f''(\gamma) \sin nt$$
$$- 2 z d f'(\gamma) \cos nt - z^2 f(\gamma) \sin nt\} + \frac{\psi^3}{6} \{\cdots\}$$
$$+ \frac{\psi^4}{24} \{d^4 f^{IV}(\gamma) \sin nt - 4 z d^3 f'''(\gamma) \cos nt - 6 z^2 d^2 f''(\gamma) \sin nt$$
$$- 4 z^3 d f'(\gamma) \cos nt + z^4 f(\gamma) \sin nt\} + \frac{\psi^5}{120} \{\cdots\} + \cdots$$

Beachten wir nur die Terme bis ψ^5, dann ist diese Entwicklung innerhalb 1% genau für

$$\psi d < \frac{\pi}{2} \quad \text{und} \quad \psi z < \frac{\pi}{2}.$$

Integration zwischen $-\psi_0$ und $+\psi_0$ gibt:

$$S_R = d \int_{-\psi_0}^{+\psi_0} J(\gamma, \psi)\, d\psi = \psi_0 d \sin nt \left[f(\gamma) + \frac{\psi_0^2}{6} \{d^2 f''(\gamma) - z^2 f(\gamma)\} \right.$$
$$\left. + \frac{\psi_0^4}{120} \{d^4 f^{IV}(\gamma) - 6 z^2 d^2 f''(\gamma) + z^4 f(\gamma)\} \right] + \psi_0 d \cos nt \left[- \frac{\psi_0^2}{3} z d f'(\gamma) \right.$$
$$\left. + \frac{\psi_0^4}{120} \{4 z^3 d f'(\gamma) - 4 z d^3 f'''(\gamma)\} \right]$$

oder

$$S_R = \psi_0 d A \sin nt + \psi_0 d B \cos nt.$$

Die durch den Punkt Z in der Bildebene F verursachte Intensitätsverteilung wird also bestimmt durch

$$A_z(\gamma) = \psi_0^2 d^2 (A^2 + B^2)$$

oder

$$A_z(\gamma) = \psi_0^2 d^2 \Big[f^2(\gamma) + \frac{\psi_0^2}{3} \{ d^2 f(\gamma) f''(\gamma) - z^2 f^2(\gamma) \}$$
$$+ \frac{\psi_0^4}{36} \{ d^2 f''(\gamma) - z^2 f(\gamma) \}^2 + \frac{\psi_0^4}{60} \{ d^4 f(\gamma) f^{IV}(\gamma)$$
$$- 6 z^2 d^2 f(\gamma) f''(\gamma) + z^4 f^2(\gamma) \} + \frac{\psi_0^4}{9} z^2 d^2 (f'(\gamma))^2 \Big].$$

Setzen wir

$$\frac{z}{d} = \alpha_1, \quad \frac{z_0}{d} = \alpha \quad \text{und} \quad \psi_0 d = \sigma,$$

so ist

$$A_z(\gamma) = \sigma^2 [f^2(\gamma) \{1 - \tfrac{1}{3}\alpha_1^2\sigma^2 + \tfrac{2}{45}\alpha_1^4\sigma^4\} + \tfrac{1}{3}\sigma^2 f(\gamma) f''(\gamma) \{1 - \tfrac{7}{15}\alpha_1^2\sigma^2\}$$
$$+ \tfrac{1}{180}\sigma^4 \{5 (f''(\gamma))^2 + 3 f(\gamma) f^{IV}(\gamma)\} + \tfrac{1}{9}\alpha_1^2\sigma^4 (f'(\gamma))^2].$$

Die durch die ganze Lichtquelle oder Kondensorlinse verursachte Intensitätsverteilung in der Bildebene finden wir, indem wir $A_z(\gamma)$ nach α_1 zwischen $-\alpha$ und $+\alpha$ integrieren. Die Integration liefert:

$$A(\gamma) = \alpha\sigma^2 [f^2(\gamma) \{1 - \tfrac{1}{9}\alpha^2\sigma^2 + \tfrac{2}{225}\alpha^4\sigma^4\} + \tfrac{1}{3}\sigma^2 f(\gamma) f''(\gamma) \{1 - \tfrac{7}{45}\alpha^2\sigma^2\}$$
$$+ \tfrac{1}{180}\sigma^4 \{5 (f''(\gamma))^2 + 3 f(\gamma) f^{IV}(\gamma)\} + \tfrac{1}{27}\alpha^2\sigma^4 (f'(\gamma))^2].$$

Die Intensitätsverteilung, welche der Spektralapparat für eine vollkommen monochromatische Spektrallinie gibt, wird also mit einer Genauigkeit von 1% für $\sigma \leqq \frac{\pi}{2}$ und $\alpha \leqq 1$ gegeben durch die Funktion

$$A(\gamma) = \alpha\sigma^2 \{B(1 - \tfrac{1}{9}\alpha^2\sigma^2 + \tfrac{2}{225}\alpha^4\sigma^4) + C\sigma^2(1 - \tfrac{7}{45}\alpha^2\sigma^2) + D\sigma^4 + E\alpha^2\sigma^4\}.$$

worin B, C, D und E bekannte Funktionen von γ vorstellen. Hierin ist α der Teil der Kollimatorlinse, welcher geometrisch optisch erfüllt wird,

$$\left.\begin{aligned} \sigma &= \frac{2\pi\psi_0 d}{\lambda} = \frac{\pi}{2}\frac{B}{\lambda}\Omega_1, \\ \gamma &= \frac{2\pi\psi d}{\lambda} = \pi\frac{t}{\lambda}\Omega_2, \end{aligned}\right\} \text{(Vgl. l. c. S. 550.)}$$

B die Spaltbreite,
t der Abstand im Beugungsbild vom Zentrum der Linie,
Ω_1 der Öffnungswinkel des Kollimators,
Ω_2 der Öffnungswinkel der Kamera.

Die Funktionen

$$B = f^2(\gamma),$$
$$C = \tfrac{1}{3} f(\gamma) f''(\gamma),$$
$$D = 5 (f''(\gamma))^2 + 3 f(\gamma) f^{IV}(\gamma),$$
$$E = \tfrac{1}{27} (f'(\gamma))^2,$$

welche in Fig. 5 graphisch dargestellt sind, sind mittels der ziemlich schnell konvergierenden Reihen

$$f(\gamma) = \frac{\sin\gamma}{\gamma} = 1 - \frac{\gamma^2}{2!\,3} + \frac{\gamma^4}{4!\,5} - \cdots,$$

$$f^{\mathrm{I}}(\gamma) = -\frac{\gamma}{3} + \frac{\gamma^3}{3!\,5} - \frac{\gamma^5}{5!\,7} + \cdots,$$

$$f^{\mathrm{II}}(\gamma) = -\frac{1}{3} + \frac{\gamma^2}{2!\,5} - \frac{\gamma^4}{4!\,7} + \cdots,$$

$$f^{\mathrm{IV}}(\gamma) = \frac{1}{5} - \frac{\gamma^2}{2!\,7} + \frac{\gamma^4}{4!\,9} - \cdots$$

sehr bequem zu berechnen. Die Tabelle 1 gibt diese Funktionen genügend genau, um die „Apparatsverteilung" $A(\gamma)$ innerhalb 1% genau zu berechnen. Wie gesagt, gilt diese Genauigkeit für $\alpha \leqq 1$, also für die Fälle, wo die Kollimatorlinse nicht überfüllt wird, und für $\sigma \leqq \frac{\pi}{2}$, oder für $\frac{B}{\lambda}\Omega_1 \leqq 1$, also für Spalte, welche in Wellenlängen gemessen nicht breiter sind als die umgekehrte Öffnung des Kollimators.

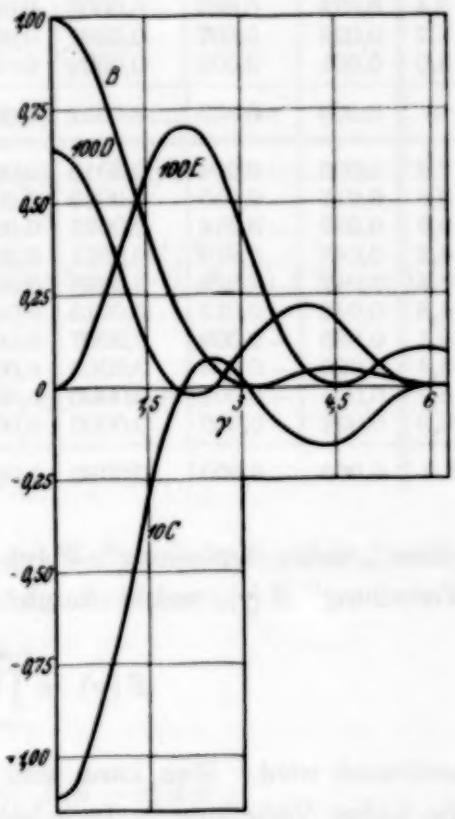


Fig. 5.

Wenn jedoch, wie es öfters der Fall ist, der Kollimator und die Kamera nicht senkrecht zur beugenden Öffnung stehen, sondern Winkel μ bzw. ν mit der Normale dieser Öffnung bilden, so muß, wie unmittelbar klar ist, σ durch $\sigma\cos\mu$ bzw. γ durch $\gamma\cos\nu$ ersetzt werden. Diese Korrektion wird jedoch bei der Berechnung der Öffnungswinkel von selbst in Betracht gezogen.

Die gegebene Berechnung gilt jedoch nur für vollkommen monochromatisches Licht. Wir nehmen jetzt an, daß wir den Spalt mit Licht von solcher Zusammensetzung beleuchten, daß in der Bildebene eines Spektrographen mit unendlich großem Auflösungsvermögen eine Intensitätsverteilung $W(\gamma)$ auftreten würde. Durch das beschränkte Auflösungsvermögen wird jedoch nicht

Tabelle 1.

$$A(\gamma) = a\sigma^2\{B(1-\tfrac{1}{9}a^2\sigma^2+\tfrac{3}{225}a^4\sigma^4)+C\sigma^2(1-\tfrac{1}{45}a^2\sigma^2)+D\sigma^4+Ea^2\sigma^4\}.$$

a = relative Ausfüllung des Kollimators, $f(\gamma) = \frac{\sin\gamma}{\gamma}$, $\sigma = \frac{\pi}{2}\frac{B}{\lambda}\Omega_1$,

$\gamma = \pi\frac{t}{\lambda}\Omega_2$, B = Spaltbreite, t = Abstand vom Zentrum des Beugungsbildes,

Ω_1 = Kollimatoröffnung, Ω_2 = Kameraöffnung.

γ	B	C	D	E	$f(\gamma)$	$f^{I}(\gamma)$	$f^{II}(\gamma)$	$f^{IV}(\gamma)$
0	1,000	− 0,111	0,0064	0,0000	1,0000	0,0000	− 0,3333	0,2000
0,3	0,971	− 0,107	0,0061	0,0004	0,9851	− 0,0991	− 0,3243	0,1936
0,6	0,886	− 0,094	0,0052	0,0014	0,9411	− 0,1929	− 0,2981	0,1749
0,9	0,758	− 0,074	0,0039	0,0028	0,8704	− 0,2764	− 0,2561	0,1451
1,2	0,603	− 0,052	0,0025	0,0044	0,7765	− 0,3453	− 0,2011	0,1063
1,5	0,442	− 0,030	0,0012	0,0058	0,6648	− 0,3961	− 0,1368	0,0613
1,8	0,292	− 0,012	0,0002	0,0067	0,5408	− 0,4265	− 0,0668	0,0132
2,1	0,169	0,001	− 0,0002	0,0070	0,4111	− 0,4361	0,0043	− 0,0351
2,4	0,079	0,007	− 0,0002	0,0067	0,2815	− 0,4247	0,0723	− 0,0799
2,7	0,025	0,007	0,0001	0,0057	0,1583	− 0,3934	0,1331	− 0,1286
3,0	0,001	0,002	0,0009	0,0044	0,0328	− 0,3457	0,1835	− 0,1484
π	0,000	0,000	0,0011	0,0038	0,0000	− 0,3183	0,2026	− 0,1589
3,3	0,002	− 0,004	0,0015	0,0030	− 0,0486	− 0,2847	0,2192	− 0,1678
3,6	0,015	− 0,010	0,0019	0,0017	− 0,1229	− 0,2150	0,2353	− 0,1762
3,9	0,032	− 0,014	0,0022	0,0007	− 0,1785	− 0,1388	0,2488	− 0,1713
4,2	0,042	− 0,016	0,0021	0,0002	− 0,2056	− 0,0674	0,2367	− 0,1558
4,5	0,047	− 0,016	0,0018	0,0000	− 0,2174	0,0000	0,2167	− 0,1305
4,8	0,042	− 0,013	0,0013	0,0001	− 0,2076	0,0613	0,1819	− 0,0976
5,1	0,035	− 0,009	0,0007	0,0004	− 0,1815	0,1095	0,1407	− 0,0596
5,4	0,020	− 0,004	0,0003	0,0008	− 0,1429	0,1440	0,0818	− 0,0194
5,7	0,009	− 0,001	0,0000	0,0009	− 0,0938	0,1570	0,0310	0,0277
6,0	0,002	0,000	0,0000	0,0010	− 0,0464	0,1678	− 0,0093	0,0580
2π	0,000	0,000	0,0000	0,0009	0,0000	0,1592	− 0,0507	0,0859

diese „wahre Verteilung“ $W(\gamma)$ beobachtet, sondern eine „scheinbare Verteilung“ $S(\gamma)$, welche durch

$$S(\gamma) = \int_{-\infty}^{+\infty} W(x)\,A(x-\gamma)\,dx$$

bestimmt wird. Man kann nun versuchen, aus dieser Integralgleichung die wahre Verteilung zu berechnen. Das hat natürlich nur einen Zweck, wenn die durch $A(\gamma)$ verursachte Verzeichnung gering ist. Einfachheitshalber wollen wir voraussetzen, daß wir die Skale von $A(\gamma)$ so gewählt haben, daß

$$\int_{-\infty}^{+\infty} A(x)\,dx = 1.$$

Als erste Annäherung kann man

$$W(x) = S(\gamma) + \Delta_1(\gamma)$$

setzen. Dies gibt

$$S(\gamma) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(x)\, A(x-\gamma)\, dx + \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta_1(x)\, A(x-\gamma)\, dx.$$

Das Integral

$$S_1(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(x)\, A(x-\gamma)\, dx$$

ist zu berechnen, also ist

$$S(\gamma) - S_1(\gamma) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta_1(x)\, A(x-\gamma)\, dx.$$

Nehmen wir

$$\Delta_1(\gamma) = S(\gamma) - S_1(\gamma),$$

so bekommen wir

$$W(\gamma) = 2\, S(\gamma) - S_1(\gamma).$$

Will man jedoch genauer rechnen, so setzt man wieder

$$\Delta_1(\gamma) = S(\gamma) - S_1(\gamma) + \Delta_2(\gamma)$$

und bekommt

$$S(\gamma) - S_1(\gamma) = \int_{-\infty}^{+\infty} \{S(x) - S_1(x)\}\, A(x-\gamma)\, dx + \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta_2(x)\, A(x-\gamma)\, dx;$$

und man erhält

$$W(\gamma) = 3\, S(\gamma) - 3\, S_1(\gamma) + S_2(\gamma),$$

worin

$$S_2(\gamma) = \int_{-\infty}^{+\infty} S_1(x)\, A(x-\gamma)\, dx.$$

Auch für Absorptionsspektren darf man dies Verfahren anwenden. Denken wir uns, daß die wahre Verteilung gegeben wird durch

$$C - W(\gamma),$$

so wird die scheinbare Verteilung

$$S(\gamma) = \int_{-\infty}^{+\infty} \{C - W(\gamma)\}\, A(x-\gamma)\, dx$$

oder

$$S(\gamma) = C - \int_{-\infty}^{+\infty} W(\gamma)\, A(x-\gamma)\, dx,$$

also

$$C - S(\gamma) = \int_{-\infty}^{+\infty} W(x)\, A(x-\gamma)\, dx.$$

Hierin stellen $C - S(\gamma)$ bzw. $W(\gamma)$ die scheinbare bzw. die wahre Absorption dar.

Mit diesem Verfahren ist es also möglich, aus der scheinbaren Verteilung die wahre zu berechnen. Jedoch ist diese Berechnung nur für diejenigen Fälle zulässig, wo der dispergierende Körper selber keine Änderung in der Lichtverteilung auf der Kameralinse bewirkt. Bei Gittern kann durch zufällige Eigentümlichkeiten der Gitteroberfläche diese Lichtverteilung beträchtlich geändert werden, bei stark absorbierenden Prismen

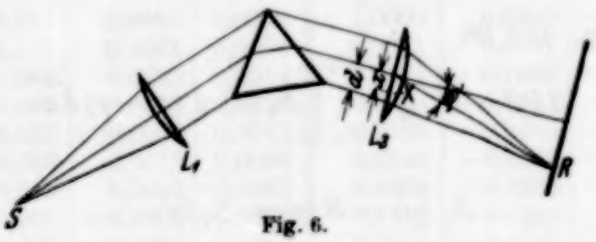


Fig. 6.

wird diese Lichtverteilung einseitig geschwächt. Diesen letzteren Fall wollen wir näher betrachten.

Sei S (Fig. 6) ein unendlich schmaler Spalt. Die Schwingung auf der Kollimatorlinse L_1 ist dann

$$S_{L_1} \infty \sin nt.$$

Läßt nun die Mitte des Prismas nur die Energie e^{-2pd} durch, so wird die Schwingungsverteilung auf der Kameralinse L_2 bestimmt durch

$$S_{L_2} \infty e^{-p(d+x)} \sin nt,$$

also wird die Schwingung im Punkte R der Fokalebene

$$S_R \infty \int_{-d}^{+d} e^{-p(d+x)} \sin(nt - \varphi x)\, dx.$$

Die Integration ergibt

$$S_R \infty \frac{2}{\varphi} \sin nt \left\{ \sin \varphi d \operatorname{Cos} pd + \frac{p}{\varphi} \cos \varphi d \operatorname{Sin} pd \right\} - \frac{2}{\varphi} \cos nt \left\{ \cos \varphi d \operatorname{Sin} pd - \frac{p}{\varphi} \sin \varphi d \operatorname{Cos} pd \right\}.$$

Die Intensitätsverteilung wird also

$$J_\varphi = 4 d^2 e^{-2pd} \frac{\operatorname{Sin}^2 pd + \sin^2 \varphi d}{p^2 d^2 + \varphi^2 d^2}$$

oder, wenn wir $pd = y$ und $\varphi d = \gamma$ setzen,

$$J_\gamma = 4 d^2 e^{-2y} \frac{\operatorname{Sin}^2 y + \sin^2 \gamma}{y^2 + \gamma^2}.$$

Den ganzen vom Prisma durchgelassenen Bruchteil finden wir aus

$$D = \int_{-d}^{+d} e^{-2p(d+x)}\,dx = \frac{1}{4y}\,(1 - e^{-4y}).$$

Weil nun $\sin y$ mit zunehmendem y sehr stark anwächst, wird bei größeren Absorptionen die Lichtverteilung eine ganz andere. Statt einer Verteilung wie $\frac{\sin^2\gamma}{\gamma^2}$ bekommen wir eine Verteilung wie $\frac{1}{\alpha^2+\gamma^2}$. Die Linien werden merklich breiter, und die Intensität im Mittelpunkt der

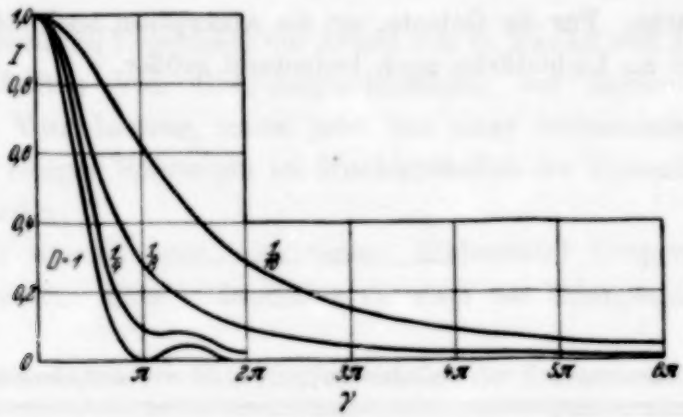


Fig. 7.

Linie nimmt viel stärker ab, als die Absorption erwarten läßt (Fig. 7 und Tabelle 2).

Tabelle 2.

D	y	Intensität im Mittelpunkt	Halbwertsbreite
1	0	1	1
0,50	0,40	0,475	1,04
0,25	0,98	0,165	1,19
0,125	2	0,06	1,50
0,0625	4	0,015	3

Bei Intensitätsmessungen mit einem Glasspektrographen im nahen Ultraviolett und mit einem Quarzspektrographen im entfernten Ultraviolett muß man diese Verbreiterung durch Absorption in Betracht ziehen. Selbst wenn man die Lichtverluste durch Absorption berücksichtigt, darf man dennoch nicht mit der Mittelpunktsintensität rechnen, sondern muß man die Oberflächen der Linien vergleichen.

Für die Untersuchung des entfernten Ultravioletts kann es nützlich sein, das gebräuchliche Quarzprisma mit einem Winkel von 60^0 durch

eines mit kleinerem Winkel, z. B. 15^0 zu ersetzen. Die Lichtstärke des Spektrographen nimmt alsdann merklich zu, während das Auflösungsvermögen nicht viel abnimmt, weil zwar die Dispersion viel geringer wird, aber die Linien auch bedeutend schmaler abgebildet werden. Eine einfache Berechnung lehrt, daß für den Fall, daß das Prisma nur $^1/_{16}$ des auffallenden Lichtes durchläßt, der Ersatz eines 60^0-Prismas durch ein 15^0-Prisma dreimal schmälere und elfmal stärkere Spektrallinien gibt, während das Auflösungsvermögen nur auf $^2/_5$ abgenommen hat. Selbst wenn man berücksichtigt, daß bei den breiteren Linien des 60^0-Prismas auch der Spalt dreimal breiter gewählt werden darf, gewinnt man dennoch einen Faktor 4 an Lichtstärke. Für die Gebiete, wo die Absorption noch stärker ist, wird der Gewinn an Lichtstärke noch bedeutend größer.

Änderung des Elastizitätsmoduls von AuCu-Legierungen bei Überstrukturbildung.

Von **H. Röhl** in Marburg a. d. Lahn.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. März 1931.)

Es wurde der Dehnungsmodul an Gold-Kupferkristallen der Zusammensetzung AuCu gemessen. Er ergab sich im Falle der Überstrukturbildung erheblich kleiner als im statistisch ungeordneten Zustand der Atome.

Die interessanten Ergebnisse der Arbeit von G. Sachs und J. Weerts* über Eigenschaften von Gold-Kupferkristallen der Zusammensetzung $AuCu_3$ geben Veranlassung, schon jetzt aus einer umfassenderen Arbeit die Resultate einiger Messungen an Mischkristallen der Zusammensetzung AuCu mitzuteilen.

Gemessen wurden spez. elektrischer Widerstand (umgerechnet auf 18° C), Dichte und Elastizitätsmodul an zwei im Röntgenlaboratorium

Tabelle 1. Eigenschaften von Gold-Kupferkristallen der Zusammensetzung AuCu.

	Elastizitätsmodul E in kg/mm²			Dichte in g/cm³			Spez. elektr. Widerstand bei 18° in $10^{-6}\,\Omega$ cm		
	Zwischenzustand	20 Std. bei 340° getempert	2 Std. bei 800° getempert und abgeschreckt	Zwischenzustand	20 Std. bei 340° getempert	2 Std. bei 800° getempert und abgeschreckt	Zwischenzustand	20 Std. bei 340° getempert	2 Std. bei 800° getempert und abgeschreckt
Kristall I									
Zustand 1	10 080	—	—	$14{,}98_2$	—	—	6,75	—	—
„ 2	—	9 190	—	—	$14{,}99_7$	—	—	4,08	—
„ 3	—	—	10 670	—	—	$14{,}92_1$	—	—	11,91
„ 4	—	9 180	—	—	$15{,}00_3$	—	—	3,89	—
„ 5	—	—	10 380	—	—	$14{,}90_9$	—	—	12,48
Kristall II									
Zustand 1	13 320	—	—	$14{,}98_6$	—	—	6,13	—	—
„ 2	—	12 050	—	—	$14{,}99_4$	—	—	4,07	—
„ 3	—	—	15 180	—	—	$14{,}93_1$	—	—	10,72
„ 4	—	12 100	—	—	$14{,}98_9$	—	—	3,76	—
„ 5	—	—	11 450	—	—	$14{,}90_5$	—	—	12,73
Polykristall									
Zustand 1	—	—	10 720	—	—	$14{,}86_6$	—	—	13,82
„ 2	—	9 620	—	—	$14{,}95_4$	—	—	4,20	—

* G. Sachs u. J. Weerts, ZS. f. Phys. **67**, 507—515, 1931.

der T. H. Stuttgart hergestellten Kristallen* mit den Achsenorientierungen [4 5 13] (Kristall I) und [3 2 2] (Kristall II). Die Bestimmung des Elastizitätsmoduls E geschah aus Biegungsschwingungen mit Hilfe eines als Normaltonskale eingerichteten Tonsenders**. — Von der etwa $+2{,}4\%$ betragenden Korrektion wegen der endlichen Dicke der Stäbe ist vorläufig abgesehen worden, da es hier wesentlich auf die relativen Änderungen von E ankam.

Tabelle 1 gibt die vorgenommene Wärmebehandlung und die gefundenen Resultate wieder.

„Zwischenzustand" bedeutet hier einen von U. Dehlinger und L. Graf*** näher beschriebenen Zustand, der dadurch charakterisiert ist, daß infolge mittlerer Abkühlungsgeschwindigkeit von etwa 800° die Bildung der tetragonalen Struktur zwar eingeleitet, aber nicht durch völlige Ordnung der beiden Atomarten abgeschlossen ist. Dementsprechend haben die mit „Zustand 1" bezeichneten Punkte in Fig. 1 bis 3 eine mittlere Lage. Der Zwischenzustand wurde im Stuttgarter Institut hergestellt und röntgenographisch kontrolliert. Die weiteren Wärmebehandlungen wurden in einem Transformator-Marsofen (W. C. Heraeus) vorgenommen.

Fig. 1 bis 3 stellen die untersuchten Eigenschaften nach den verschiedenen thermischen Behandlungen dar.

Außer den beiden Werten für die beiden Kristalle sind noch die für einen polykristallinen Stab eingetragen, bei dem der Unterschied der E-Werte im geordneten (4) und ungeordneten (3) Zustand verhältnismäßig gering ist.

Beim Übergang aus dem Zwischenzustand (1) in den tetragonalen Endzustand (2) wurde der Elastizitätsmodul bei beiden Kristallen kleiner. Nachdem dann die Proben 2 Stunden bei 800° geglüht und abgeschreckt worden waren (3), zeigte sich E bei II stärker gewachsen als bei I: Die Anisotropie war größer geworden. Auffallend ist nun, daß nach abermaligem 20-stündigen Tempern bei 340° C (4) der Elastizitätsmodul bei beiden Kristallen wieder denselben Wert annahm wie beim ersten Tempern. Man hätte erwarten können, daß bei der thermischen Behandlung, die mit starken inneren an der Deformation der Stäbe erkennbaren Spannungen verbunden war, eine mehr oder weniger ungeordnete Rekristallisation

---

* Über Herstellung der Kristalle siehe R. Glocker u. L. Graf, ZS. f. anorg. Chem. **188**, 232—239, 1930; L. Graf, ZS. f. Phys. **67**, 388—416, 1931.

** E. Grüneisen u. E. Merkel, ZS. f. Phys. **2**, 277—296, 1920; E. Goens, Ann. d. Phys. **4**, 733—777, 1930.

*** U. Dehlinger u. L. Graf, ZS. f. Phys. **64**, 359—377, 1930.

mit kleinerem Korn eingetreten wäre und damit eine Verwischung der elastischen Anisotropie. Wie ist der gegenteilige Befund zu erklären? Nach Dehlinger* kann jede der drei kubischen Achsen des ungeordneten Zustandes zur tetragonalen Achse werden, so daß im Endzustand kein tetragonaler Einkristall vorliegt, sondern eine Vielheit tetragonaler Teilgebiete, deren Hauptachsen zwar nicht übereinstimmen, aber mit einer

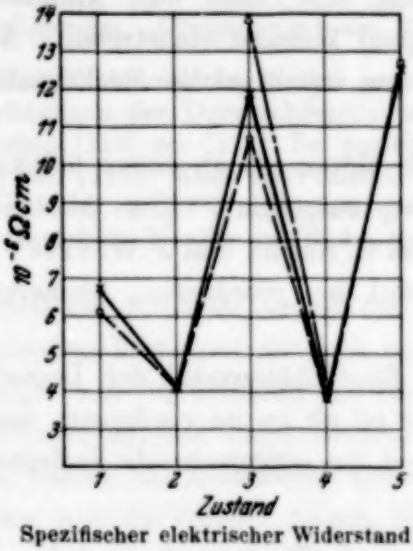


Fig. 1. Spezifischer elektrischer Widerstand bei 18° C.

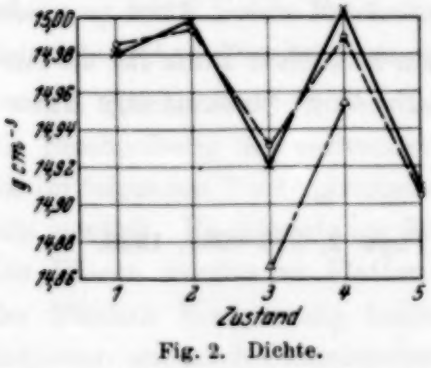


Fig. 2. Dichte.

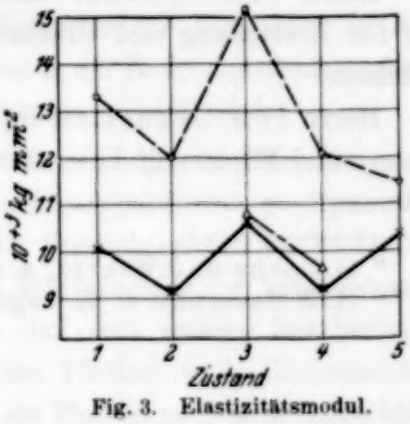


Fig. 3. Elastizitätsmodul.

——— Krist. I. – – – Krist. II. —·—·— Polykrist.

der drei ursprünglichen kubischen Achsen zusammenfallen, ohne daß eine von diesen bevorzugt ist. Man könnte diesen Zustand vielleicht am besten als „quasiregulär“** bezeichnen. Der experimentelle Befund wäre nun wohl so zu erklären, daß beim zweiten Tempern sich wieder ein quasiregulärer Zustand (4) von gleichen Achsenrichtungen und daher auch

* U. Dehlinger u. L. Graf, ZS. f. Phys. **64**, 359—377, 1930.
** Nach einem Vorschlag von Herrn Geh.-Rat Grüneisen.

nahe gleichen elastischen Eigenschaften hergestellt hat. Es wäre aber verkehrt, anzunehmen, daß dieser Zustand (4) in allen Einzelheiten mit dem Zustand (2) übereinstimmt, denn bei einer weiteren Wärmebehandlung bei 800° (5) sank der Elastizitätsmodul anstatt zu steigen, während E bei I fast auf den nach dem ersten Glühen erhaltenen Wert anstieg. Es ist also beim Übergang von (4) zu (5) wahrscheinlich die schon vorher erwartete Rekristallisation und damit eine Annäherung an den polykristallinen (quasiisotropen) Zustand eingetreten. Ätzungen mit Bromsalzsäure ergaben, daß von irgendwelcher Einkristallstruktur nicht mehr die Rede sein kann.

Ferner wurden noch Messungen an einem polykristallinen Stabe der Zusammensetzung $AuCu_3$ ausgeführt. Die hierbei gefundenen Werte stimmen gut mit den von G. Sachs und J. Weerts* erhaltenen überein: größerer Elastizitätsmodul im geordneten, kleinerer im ungeordneten Zustand.

Während also der Elastizitätsmodul der Legierung AuCu im geordneten Zustand kleiner ist als im ungeordneten, liegen die Verhältnisse bei $AuCu_3$ umgekehrt (vgl. das entsprechende Verhalten der magnetischen Suszeptibilität**).

Herrn Prof. Glocker und Herrn Dr. Dehlinger (Stuttgart) sind wir für Herstellung und Überlassung der Kristalle zu großem Danke verpflichtet.

Herrn Prof. Grüneisen sage ich meinen herzlichen Dank für die Anregung und Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. Vogt für seine rege Unterstützung.

---

* G. Sachs u. J. Weerts, a. a. O.

** H. J. Seemann u. E. Vogt, Ann. d. Phys. **2**, 976—990, 1929.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Über die Richtungsabhängigkeit des elektrischen Durchschlages bei Kristallen.

Von **J. Laß** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 24 Abbildungen. (Eingegangen am 21. März 1931.)

Mit der unsymmetrischen Feldanordnung Spitze gegen Platte ergeben sich in Steinsalz folgende Richtungen der Durchschlagsbahnen: Spitze negativ: Vorherrschen von [100] neben [110] vor [111] Bei positiver Spitze: Vorherrschen von [110] gegen [100] und [111]. Auch an Flußspat und Kalkspat entstehen orientierte Kanäle. Bei etwa — 180° C entstehen ebenfalls gerichtete Kanäle, dagegen bei 600° C entstehen Kanäle in Richtung maximaler Feldstärke.

I. Die Gittertheorie der Kristalle versagt für den Realkristall sowohl bezüglich der mechanischen Festigkeit als auch bezüglich der elektrischen Festigkeit. Rogowski* hat für Steinsalz die elektrischen Durchbruchsfeldstärken in den kristallographisch ausgezeichneten Richtungen berechnet und Werte gefunden, welche die gemessenen um das Hundertfache übertreffen. Wir wollen uns hier die Frage vorlegen, *gibt es, trotzdem die Gittertheorie zu versagen scheint, dennoch Erscheinungen beim elektrischen Durchschlag der Kristalle, in denen die Gitterstruktur noch klar in Erscheinung tritt?* Solche Erscheinungen gibt es in der Richtungsabhängigkeit des elektrischen Durchschlags, wie im folgenden gezeigt wird.

II. Beschreibung der Durchschlagsapparatur. In diesem Abschnitt wird die Beschreibung der verwendeten Durchschlagsapparaturen gegeben, auf die im folgenden Bezug genommen wird. Als Versuchskristall wurde Steinsalz gewählt. Es gelangte ein Steinsalz aus Württemberg zur Verwendung. Die Blöcke wurden zu Platten gespalten, die ohne weitere Bearbeitung der Flächen Verwendung fanden. Nur bei Platten nach Rhombendodekaeder- und nach Oktaederebene wurden die Platten nach dem Schneiden geschliffen und poliert. Zur Vermeidung von Gleitfunken beim Durchschlag wurden die Kristalle in Transformatorenöl eingebettet. Ein Teil der Versuche fand im Vakuum statt. Als Spannungsquellen dienten ein Induktorium und später eine Gleichstromhochspannungsanlage in Stabilivoltschaltung für 250 kV. Das Induktorium wurde primär mit 110 Volt Gleichstrom und Quecksilbermotorunterbrecher betrieben. Die Spannung wurde durch eine zum Kristall parallel geschaltete Funkenstrecke mit Mikrometer-

* W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **18**, 123, 1927.

schlitten nach oben begrenzt und gleichzeitig gemessen. Als Elektroden am Kristall dienten eine Spitze und eine Platte aus Messing nach Fig. 1. Die Spitze wurde im Verlauf der Versuche durch eine Stecknadel ersetzt. Weitere am Induktorium benutzte Elektrodenformen zeigt Fig. 2.

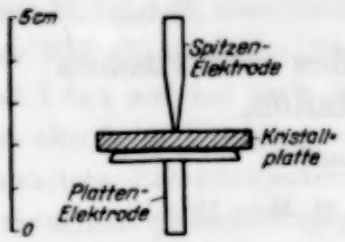


Fig. 1.
Elektroden für Induktorium.

Die Gleichspannung der Hochspannungsanlage wurde mit einem Starke-Schröderschen statischen Voltmeter gemessen, das zu diesem Zweck nachgeeicht wurde. Die Elektroden waren für diese Versuche wie in Fig. 3 ausgeführt. Die Spannung konnte mit Hilfe eines Stufentransformators und eines Potentiometerwiderstandes stetig geändert werden.

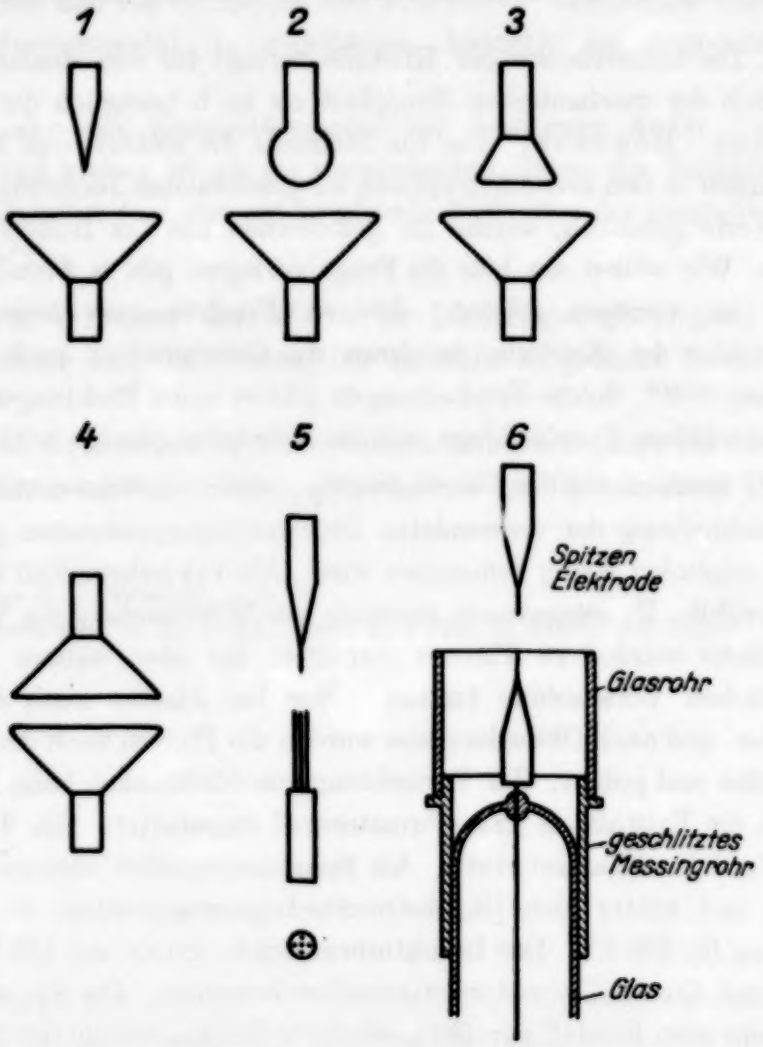


Fig. 2. Zur Variation der Feldgeometrie benutzte Elektrodenausführungen (Induktor).
(Durchmesser der Platten, Form 4: 16 mm.)

Um nach dem Durchbruch die Entladung nicht zu lange durch den Kristall gehen zu lassen, wurde von Hand möglichst sofort abgeschaltet. Die Zeit, über die auf diese Weise eine Entladung durch den Kristall ging, ist natürlich noch sehr groß gegen die Zeit, in welcher der Durchbruch selbst erfolgt. Um das Abschalten hochspannungsseitig zu ermöglichen und andererseits die Stromstärke klein halten zu können, wurde ein Ventilrohr in der Schaltung der Fig. 4 verwendet. Das Abschalten geschieht durch primär-

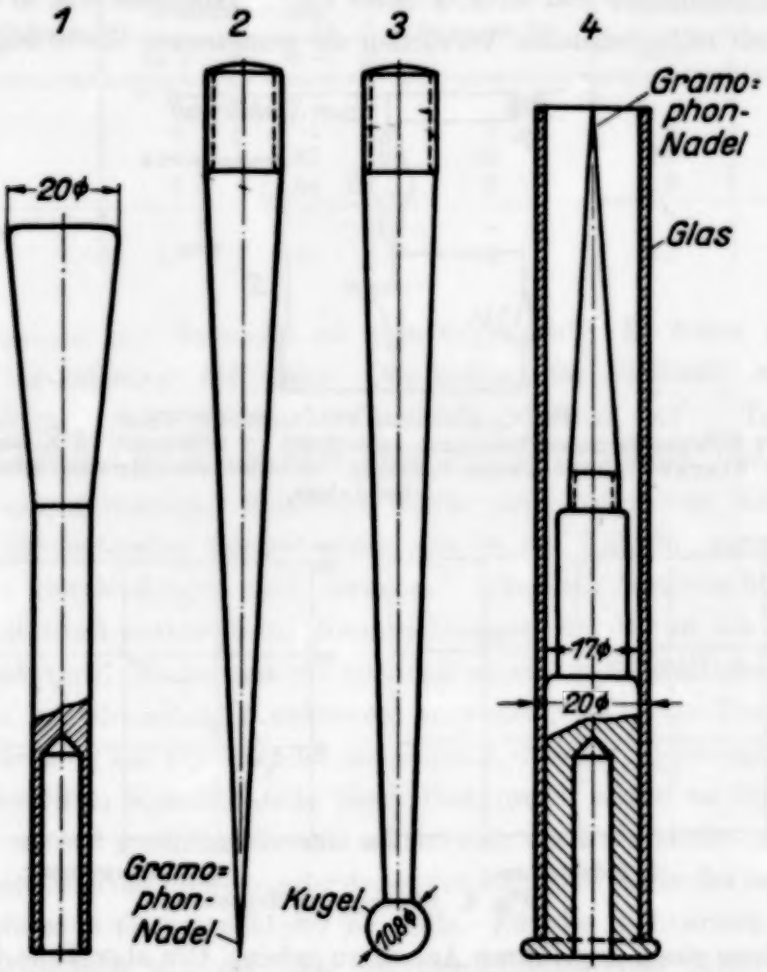


Fig. 3. Für Gleichspannung benutzte Elektrodenformen (Maße mm).

seitiges Ausschalten der Heizung des Glühfadens von *G*. Die Ströme waren nach dem Durchschlag meist kleiner als 10^{-4} Amp. Doch erfolgt bei diesen Strömen der Durchbruch noch mit ziemlicher Heftigkeit. Die Anode war geerdet. Bei den Versuchen wurde die Spannung stetig gesteigert und dabei die Zeit bis zum Durchschlag gemessen.

III. Lage der Durchschlagbahnen. Aus den Fig. 2 und 3 sieht man, daß für die Versuche ein außerordentlich inhomogenes Feld verwendet

wurde. Es wird darum darauf verzichtet, eine Durchbruchsfeldstärke anzugeben. Das ist um so mehr berechtigt, als es unserer Fragestellung entsprechend nicht darauf ankommen soll, Meßwerte zu gewinnen, sondern Reaktionsproben mit dem Kristall anzustellen. Der Durchschlag ist von so außerordentlich vielen Umständen abhängig, daß für den vorliegenden Zweck auf reproduzierbare Werte der Durchschlagsspannung von vornherein verzichtet wurde. Zudem liegen über die Durchschlagsspannung an Steinsalz bereits Messungen von anderer Seite vor*. Trotzdem sind in der Folge bei den noch mitzuteilenden Versuchen die gemessenen Werte angemerkt, um

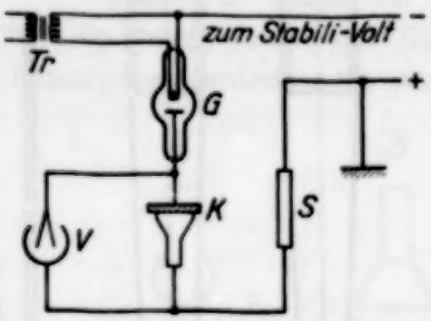
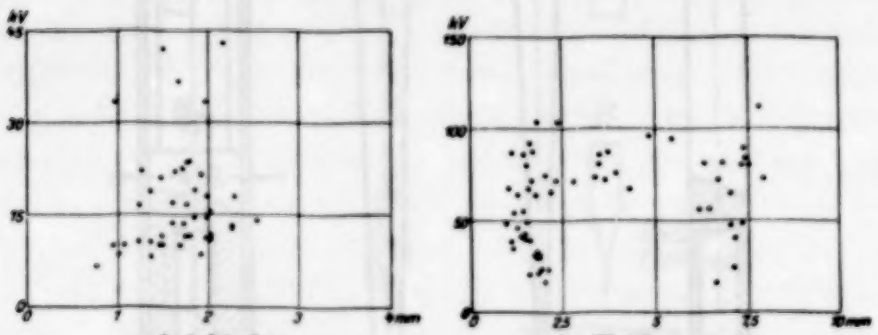


Fig. 4. Glühventil zur Strombegrenzung.
Tr Heiztransformator (hochspannungsisoliert). *G* Glühventil. *K* Kristallprobe. *V* Starke-Schrödersches Voltmeter. *S* Sicherheitswiderstand zum Schutz der Anlage.



a. Induktorium. b. Gleichspannung.

Fig. 5. Streuung der Meßpunkte.

wenigstens einen ungefähren Anhalt zu geben. Um aber Täuschungen über die Reproduzierbarkeit vorzubeugen, bringen wir in Fig. 5 zwei Serien von Meßpunkten (für Funkeninduktor und Gleichspannung). Die hier aufgetragenen Punkte entsprechen den in der Tabelle 1 aufgezählten Versuchen. Obwohl bei äußerlich anscheinend immer gleichen Bedingungen gearbeitet wurde, tritt eine außerordentlich starke Streuung der Punkte auf. Der einzige Faktor, der hierbei variierte, war die Zeit, während der

* L. Inge, N. Semenoff u. A. Walther, Arch. f. Elektrotechn. **17**, 433, 1927.

die Spannung wirkte. Doch kann die Streuung dadurch allein nicht hervorgerufen sein; die Durchschlagsspannung hängt außer von den speziellen und lokalen Eigenschaften der Kristallprobe von der Temperatur, der Wärmeableitung durch die Elektroden, dem Einbettungsmedium, der Geschwindigkeit der Spannungssteigerung u. a. ab.

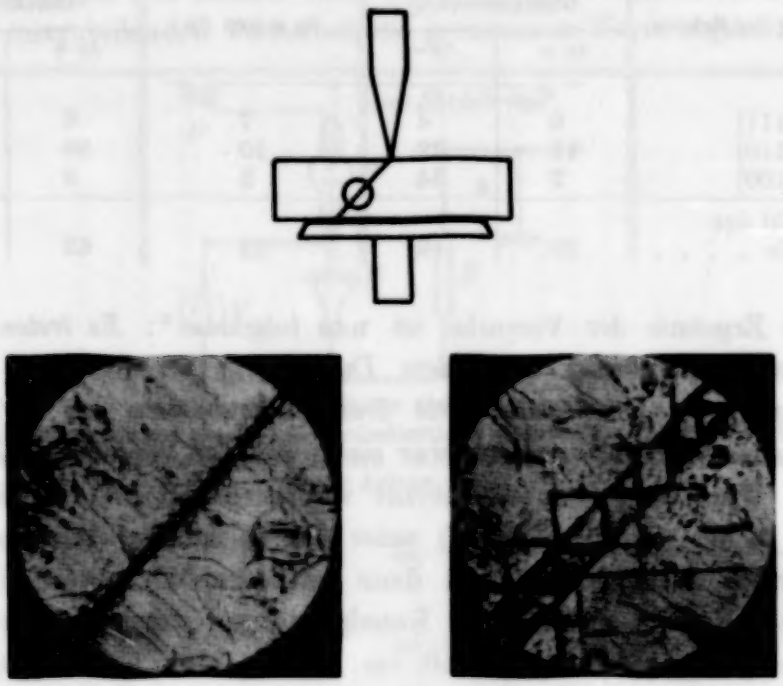
Tabelle 1. (Vgl. hierzu das im Text Gesagte.) Sp = Spitze.

Richtung der Bahnen	Gleichspannung		*Sp* gegen *Sp*	Induktorium	
	Sp +	*Sp* −		*Sp* +	*Sp* −
[111]	6	4	7	6	5
[110]	19	32	10	59	22
[100]	2	34	2	3	25
Gesamtzahl der Kristalle	20	48	12	63	30

Das Ergebnis der Versuche ist nun folgendes*: ***Es treten mit der verwendeten Anordnung bei jedem Durchschlag im Steinsalz einzelne, kristallographisch genau orientierte Durchschlagsbahnen auf.*** Tabelle 1 gibt eine statistische Übersicht über einen Teil der Versuche. Sie ist auf folgende Weise gewonnen: Zunächst wurde eine Reihe von Kristallen (Anzahl in der untersten Spalte) unter den in der Tabelle angegebenen Bedingungen durchschlagen und dann mikroskopisch untersucht. Die jeweils am Kristall auftretenden Kanalrichtungen wurden in die Tabelle einzeln eingetragen. Es kommt oft vor, daß an einem Kristall gleichzeitig verschiedene Kanalrichtungen auftreten, entweder von einem Punkte der Kristallbegrenzung aus voneinander abzweigend, oder als Richtungswechsel eines und desselben Kanals. Jede dieser Richtungen wurde an demselben Kristall nur einmal gezählt. Hieraus erklärt sich der Unterschied zwischen der Summe der Zahl der übereinanderstehenden Fälle und der in der untersten Spalte angeführten Gesamtzahl der Kristalle. Für die Richtungen werden in Übereinstimmung mit der üblichen Bezeichnungsweise folgende Abkürzungen gebraucht: [111] = Raumdiagonale (Oktaedernormale); [110] = Flächendiagonale (Rhombendodekaederrichtung); [100] = Würfelkante. Für die dazugehörigen Normalebenen werden die entsprechenden Zeichen in runder Klammer gebraucht.

* Im Verlauf vorliegender Arbeit, die zu Anfang des Jahres 1930 aufgenommen wurde, sind zwei Arbeiten von Inge u. Walther erschienen: Arch. f. Elektrotechn. **24**, 251, 1930; ZS. f. Phys. **64**, 830, 1930, die auf Grund ganz anderer Fragestellung eine Richtungsabhängigkeit des Teildurchschlags finden.

Man sieht, daß bei positiver Spitze weitaus die Richtung der Flächendiagonale vorherrscht. Bei negativer Spitze dagegen scheint die Würfelrichtung vorherrschend zu sein. Aus der Tabelle könnte man schließen, daß die [110]-Richtung hier ebenso stark vertreten sei; dazu muß aber gesagt werden, daß bei diesen Versuchen die [100]-Richtung immer in breiten Bahnen auftritt, die [110]-Richtung aber oft nur als feiner Nebenkanal festgestellt werden kann. An der Stelle des [100]-Kanals



a. Schwache Vergrößerung. b. Starke Vergrößerung.

Fig. 6. Freigespaltener Durchschlagkanal in Steinsalzplatte nach Würfelebene. Feld: Spitze + gegen Platte − in Tranformatorenöl. Induktorium, Spannung unbekannt. Dicke der Platte: $d = 5{,}99$ mm. Kanaldurchmesser: ~ 0,03 mm. Bildebene: (100). Würfelung: Anrisse (Spalte) nach (100).

waren manchmal schon so starke Zerstörungen aufgetreten, daß dieser selbst nicht mehr zu erkennen war und daher nicht mitgezählt wurde. Bei symmetrischem Feld (Spitze gegen Spitze) ist [110] deutlich bevorzugt.

Die Versuche mit Induktorium als Spannungsquelle stehen in vollkommener Übereinstimmung mit denen an der Gleichspannungsanlage. Doch gilt das bei jenen Versuchen über das Auftreten der [110]-Richtung Gesagte nicht in dem Maße, vielmehr tritt [110] neben der [100]-Richtung ziemlich gleich ausgeprägt hervor. Man muß dabei bedenken, daß die Polarität des Funkeninduktors (mit Geisslerrohr bestimmt) ja nur in einer Dissymmetrie der Spannungskurve besteht.

In die Tabelle sind nicht alle durchschlagenen Kristalle aufgenommen. Ein großer Teil der hier wiedergegebenen Bilder stammt von Versuchen, die in der Tabelle nicht angeführt sind. Im ganzen wurden etwa 470 Kristalle durchschlagen. Dabei ist das Ergebnis im allgemeinen so eindeutig, daß es sich erübrigt, die Zahl der Versuche noch mehr zu häufen. Fig. 6 und 7 geben Beispiele für die Regelmäßigkeit der auftretenden Kanalbahnen. Die schematischen Skizzen neben den Figuren sollen jeweils die Lage des photographischen Ausschnitts zu Elektroden und Kristall andeuten. Alle näheren Einzelheiten sind ebenfalls bei den Bildern vermerkt. Das gleiche gilt auch für die noch folgenden Figuren. Der angegebene Kanaldurchmesser gibt einen Anhalt für die Vergrößerung.

Fig. 7. Freigespaltener Durchschlagkanal in Steinsalzplatte nach (100). Feld: Spitze — gegen Platte + in Transformatorenöl. Gleichspannung 81 kV. Dicke der Platte: $d = 3{,}49$ mm. Beanspruchungsdauer: 1 min 25 sec. Bildebene: (100). Kanaldurchmesser: 0,06 mm.

IV. Nachweis, daß die Richtung der Durchschlagbahn durch die Struktur des Kristalls bedingt ist. Es soll hier der Nachweis erbracht werden, daß die Richtungen der Durchschlagsbahnen auch wirklich durch die kristallographischen Struktureigenschaften des Kristalls bestimmt sind und nicht durch zufällige äußere Bedingungen. Um festzustellen, ob nicht vielleicht eine orientierte Feldinhomogenität die ausgezeichneten Richtungen hervorgerufen hatte, wurde zunächst die Dicke der Kristalle variiert. Bei einer Variation von 0,8 bis 10 mm waren jedoch überall die in der Tabelle 1 verzeichneten Richtungen ganz unabhängig von der Dicke vorhanden. Außerdem wurde die Form der Elektroden variiert. Die dafür benutzten Formen sind in Fig. 2 und 3 wiedergegeben. Es wurden Versuche ausgeführt, in denen eine Spitze mehreren Spitzen (Fig. 2, Form 5) und eine Spitze einer Spitze (Fig. 2, Form 6) gegenüberstand (und Fig. 3, Form 3

und 4). Im Falle von mehreren Spitzen gegen eine Spitze erfolgte der Durchschlag nicht, wie man nach der Geometrie des Feldes erwarten würde, von Spitze zu Mittelspitze, sondern meist zu einer der Mittelspitze benachbarten hin, unter Einhaltung der Richtung der Flächendiagonalen (Spitze +; Induktor). Bei Spitze gegen Spitze erfolgte der Durchschlag meist unter

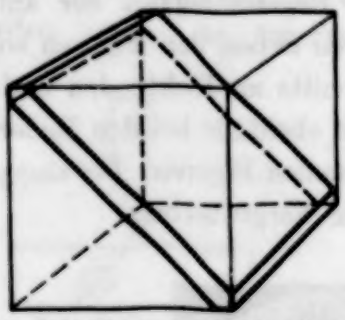


Fig. 8. Schnittplan für Platten nach Rhombendodekaederebene.

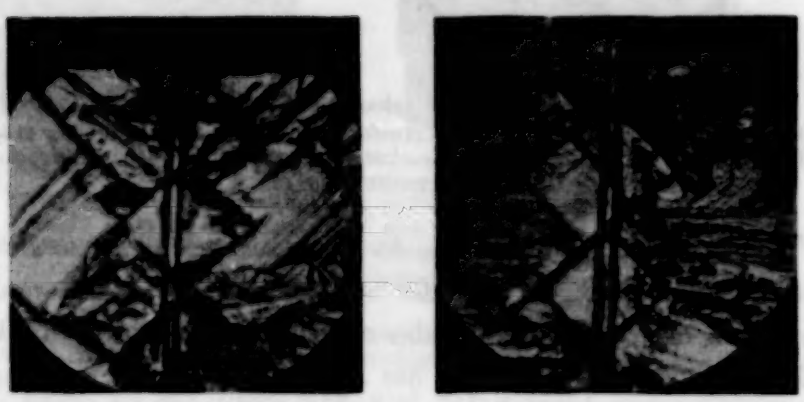


Fig. 9. Freigespaltener Durchschlagkanal in Steinsalzplatte nach Rhombendodekaederebene. Feld: Spitze + gegen Platte — im Vakuum. Spannung: Induktorium 11,5 kV. Dicke der Platte: $d = 2{,}12$ mm. Beanspruchungszeit: 31 sec. Kanaldurchmesser: 0,03 mm. Bildebene: (100). Würfelung nach [100] gestattet genaue Feststellung der Kanalrichtung.

Einhaltung der Richtung [110] in einem Knick. Bei keiner der benutzten Elektrodenformen ergab sich ein Widerspruch mit Tabelle 1. Die Richtungsabhängigkeit ist also nicht durch eine Feldinhomogenität hervorgerufen.

Ist sie aber durch die Struktur des Kristalls bedingt, so muß die Orientierung der Kanäle bezüglich der Richtung der Würfelkante die gleiche

Richtung behalten, wie auch immer man die Probeplatten zur Würfelfläche des Steinsalzwürfels orientiert. Es wurden darum aus Steinsalzwürfeln Probestücke nach der Rhombendodekaederebene herausgeschnitten. Fig. 8 gibt den Schnittplan hierzu, ebenso Fig. 10 für Platten nach Oktaederflächen. Die Durchschläge an solchen Platten geben nun eine vollständige Bestätigung des Inhalts von Tabelle 1. Fig. 9 und 11 geben Beispiele für die mit *Induktorium* und *positiver* Spitze beobachteten Erscheinungen. Von zehn in jeder Plattenart beobachteten Kanälen lagen alle in der gleichen

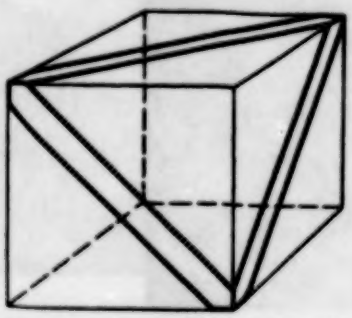


Fig. 10. Schnittplan für Platten nach Oktaederebene.

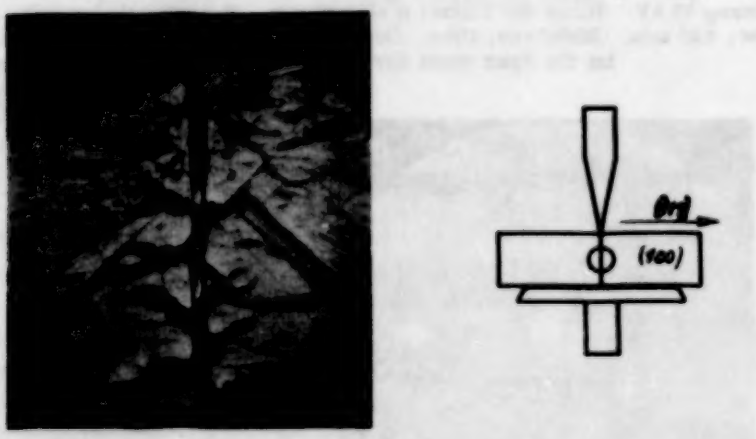


Fig. 11. Freigespaltener Durchschlagkanal in Steinsalzplatte nach Oktaederebene. Feld: Spitze + gegen Platte − (Form Fig. 1) im Vakuum. Spannung: Induktor 7 kV. Dicke der Platte: $d = 2{,}09$ mm. Beanspruchungszeit: 17 sec. Kanaldurchmesser: 0,03 mm. Bildebene: (100). Würfelung nach [100] gestattet genaue Feststellung der Kanalrichtung.

Richtung wie in den Abbildungen. Man sieht auf den Bildern eine durch Spalte nach (100) gebildete Würfelung, die eine genaue Festlegung der Kanalrichtung ermöglicht. Für diese Aufnahmen ist die Bahn selbst freigespalten, so daß die Bildebene mit einer Würfelebene (Spaltebene) des Kristalls zusammenfällt. Fig. 12 zeigt einen [100]-Kanal, der in einer Würfelplatte bei einem Versuch mit Gleichspannung entstanden ist. Bei

positiver Spitze und Gleichspannung ergaben von zwei (110)-Platten eine die Flächendiagonale und die andere zwei Kanäle nach Raumdiagonalen. Zwei Oktaederplatten lieferten in diesem Falle beide die Flächendiagonale wieder in Übereinstimmung mit Tabelle 1.

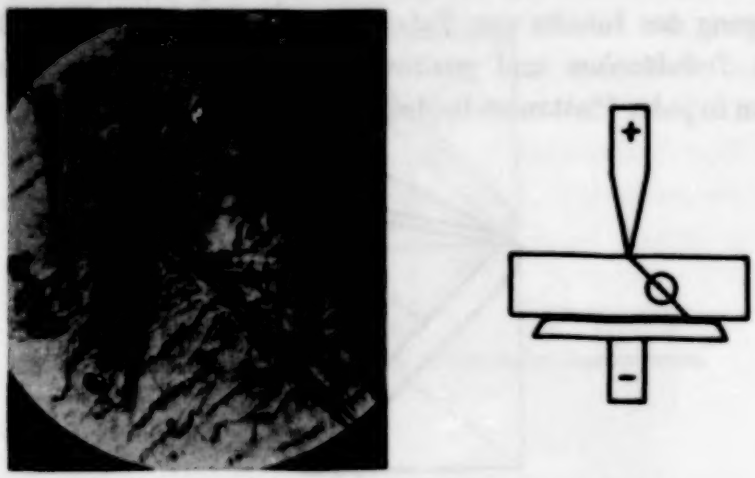


Fig. 12. Freigespaltener [110]-Kanal in (100)-Platte. Steinsalz. Feld: Spitze + gegen Platte − (Fig. 3, Form 2 und 1) in Transformatorenöl. Gleichspannung 72 kV. Dicke der Platte: $d = 3{,}63$ mm. Beanspruchungszeit: 18 sec. Kanaldurchmesser: 0,01 mm. Bildebene: (100). Der dunkle Strich im oberen Teil des Bildes (links) ist die Spur eines Sprunges nach Würfelebene.

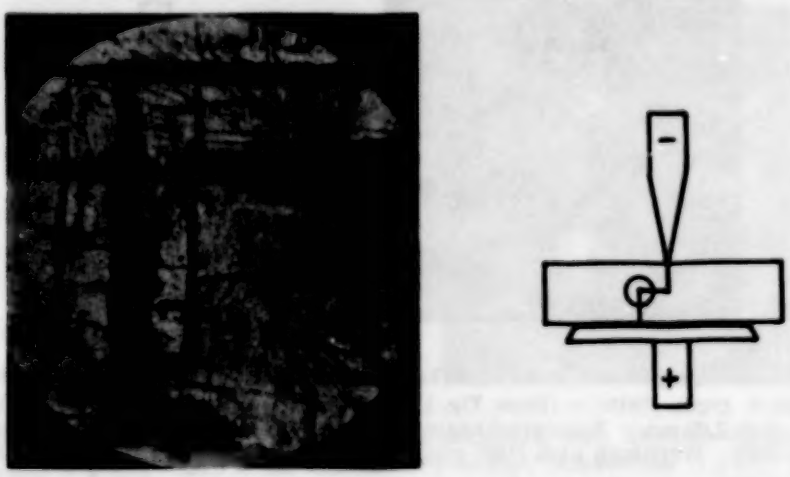


Fig. 13. Kanal nach [100] (freigespalten) in Steinsalzplatte nach (100). Feld: Spitze − gegen Platte + (Fig. 3, Form 2 und 1) in Transformatorenöl. Gleichspannung 43 kV. Dicke der Platte: $d = 1{,}87$ mm. Beanspruchungszeit: 35 sec. Kanaldurchmesser: 0,03 mm. Bildebene: (100).

Für die bei *negativer* Spitze auftretende Würfelrichtung gibt Fig. 13 ein Beispiel. Deutet der Richtungswechsel des Kanals schon darauf hin, daß die Würfelrichtung hier nicht etwa durch die Richtung maximaler

Feldstärke vorgetäuscht ist, so wird das durch einen Versuch mit einer Rhombendodekaederplatte bestätigt (Fig. 14).

Die Eigenschaft, orientierte Durchschlagskanäle zu geben, ist keineswegs auf Steinsalz beschränkt. Auch an Kalkspat, Flußspat und Gips

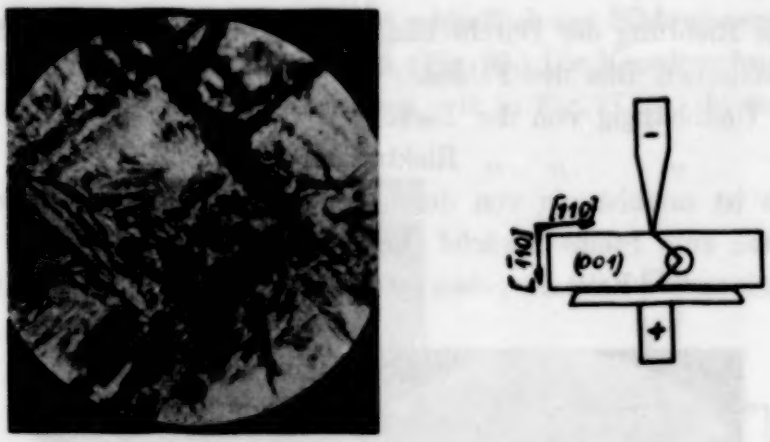


Fig. 14. Freigespaltener Kanal nach [100] in Steinsalzplatte nach Rhombendodekaederebene. Feld: Spitze — gegen Platte + (Fig. 3, Form 2 und 1) in Transformatorenöl. Gleichspannung 36 kV. Dicke der Platte: $d = 8{,}31$ mm. Beanspruchungszeit: 2 min 36 sec. Kanaldurchmesser: 0,04 mm. Bildebene: (100).

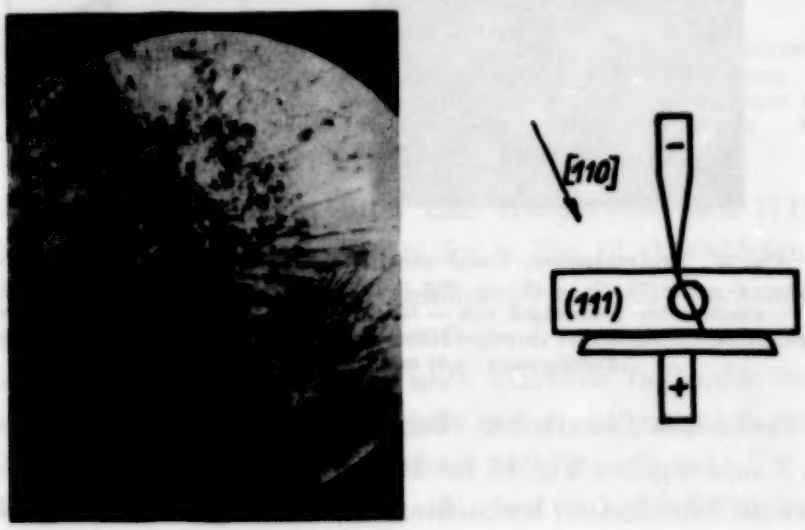


Fig. 15. Freigespaltener Durchschlagkanal in Flußspatplatte nach Oktaederebene. Feld: Spitze — gegen Platte + (Fig. 3, Form 2 und 1) in Transformatorenöl. Gleichspannung 38 kV. Dicke der Platte: $d = 5{,}07$ mm. Beanspruchungszeit: 24 sec. Bildebene: (111). Man beachte die Maserung in der Umgebung des Kanales.

wurden gerichtete Kanäle beobachtet. An Kalkspat trat bei negativer Spitze die Richtung der Schnittgeraden zweier Spaltflächen (Rhomboederfläche) auf, an Flußspat die Schnittgerade zweier Oktaederflächen (Rhomben-

dodekaederrichtung). (Fig. 15.) An Kalkspat trat bei anderer Polung noch die Richtung der Diagonalen des elementaren Rhomboeders auf. Zusammenfassend kann man also folgende experimentellen Stützen für die Richtungsabhängigkeit des elektrischen Durchschlags an Kristallen im Sinne von Tabelle 1 anführen:

1. Die Richtung der Durchschlagsbahn ist unabhängig von dem geometrischen Bau des Feldes.
   a) Unabhängig von der Dicke,
   b) „ „ „ Elektrodenform.
2. Sie ist unabhängig von der kristallographischen Orientierung der Probeplatten zum Steinsalzwürfel (Fig. 9, 11, 14).
3. Auch andere Kristalle geben gerichtete Durchschlagsbahnen (Fig. 15).

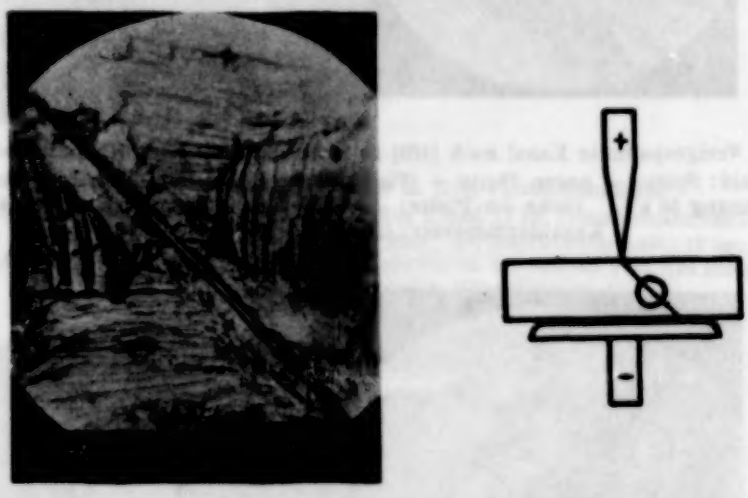


Fig. 16. Freigespaltener Kanal nach [110] in Steinsalzplatte nach (100). Feld: Spitze + gegen Platte — (Form, Fig. 1) in Transformatorenöl. Spannung: Induktor 32 kV. Vorgeschalteter Widerstand von $\sim 10^8\,\Omega$. Dicke der Platte: $d = 1{,}25$ mm. Beanspruchungszeit: Spannung sofort in voller Höhe angelegt, augenblicklicher Durchbruch. Kanaldurchmesser: 0,01 mm. Bildebene: (100).

V. Beobachtete Einzelheiten. Von den zahlreichen mikroskopisch untersuchten Kanälen geben Fig. 16 bis 24 noch einige Beispiele. Es ließen sich dabei gewisse Einzelheiten beobachten, die hier mitgeteilt werden sollen. Die Durchmesser der etwa kreisförmigen Kanalquerschnitte variieren zwischen 0,001 und 0,18 mm Durchmesser (gemessen sind die 173 Kristalle der Tabelle 1). Auf den Bildern sind jeweils die Kanaldurchmesser angegeben, die durch direktes Ausmessen des Bildes auf der Mattscheibe gewonnen wurden. Dabei beträgt der Meßfehler 0,5 der vierten Dezimale. Die Schwankungen der Kanaldurchmesser sind erheblich größer. Nach Tabelle 1 herrscht bei positiver Spitze die [110]-Richtung vor (siehe die Aufnahmen 6, 9, 11, 12).

Diese Kanäle sind immer scharf definiert und sauber geradlinig begrenzt. Ihr Durchmesser ist von der Größenordnung 0,03 mm. Vorschalten eines Widerstandes von $\sim 2 \cdot 10^8\ \Omega$ wirkte im Sinne einer Verengerung der Kanäle. Fig. 16 gibt das Bild eines so mit Induktorium als Spannungsquelle gefundenen Kanals. Ein längeres Wirken der Spannung nach dem Durchschlag verbreitert den Kanal und gibt schließlich zur Bildung neuer manchmal ganz undefinierter Bahnen Anlaß. (Fig. 23.) Die Kanäle nehmen hierbei häufig ein typisch geperltes Aussehen wie in Fig. 17 an. In den meisten

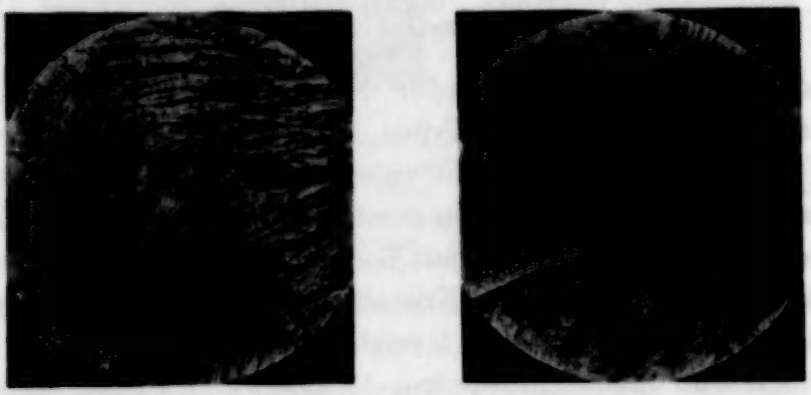
Fig. 17. Typisch geperlter Kanal nach [100] in Steinsalzplatte, Würfelebene. Feld: Spitze − gegen Platte + (Form, Fig. 1) in Transformatorenöl. Spannung: Induktor 44 kV. Dicke der Platte: $d = 2{,}8$ mm. Beanspruchungszeit: Sofortiges Anlegen der vollen Spannung, augenblicklicher Durchbruch. Größter Kanaldurchmesser: 0,07 mm. Bildebene: (100). Anrisse: Spuren einer (100)-Ebene.

Fällen sind beim Durchschlag außer dem Hauptkanal nach [110] noch drei weitere [110]-Bahnen vom Typus der in Fig. 19 abgebildeten Nebenkanäle (in (100)-Ebenen senkrecht aufeinander stehend) vorhanden. Der Durchmesser dieser Kanäle liegt in der Gegend von 0,001 mm. Manchmal kann man neben diesem Kanaltypus noch haarfeine Teilkanäle feststellen, die dünn verästelt im Innern des Kristalls enden. Bahnen nach der Raumdiagonalen traten gemäß Tabelle 1 relativ nicht so oft auf. Sie konnten auch weniger gut untersucht werden, da man sie nicht freispalten kann. Sie waren durchweg geradlinig begrenzt und hatten Durchmesser von der Größenordnung 0,02 mm.

Nach Tabelle 1 tritt bei negativer Spitze die Würfelrichtung sehr stark hervor. Sie hat sehr breite, meist etwas gewellte Kanäle (siehe Fig. 20). Kanäle vom Typus der Nebenkanäle nach [110] wurden in dieser Richtung niemals festgestellt. Der kleinste für [100] beobachtete Kanal war 0,01 mm im Durchmesser. Neben diesen Würfelkanälen waren fast immer Neben-

kanäle nach [110] wie in Fig. 18, 19, 20 vorhanden. In Fig. 18 tritt der Kanal nach Würfelrichtung zwar nicht sehr deutlich hervor; bei okularer Beobachtung sieht man ihn jedoch besonders in seiner Fortsetzung nach oben sehr deutlich in geschlängelter Form weiterlaufen. Fig. 19 zeigt ein Stück der Fortsetzung des rechten Nebenkanals der Fig. 18.

Fig. 18. Gleichzeitiges Auftreten von Hauptkanal nach [100] und Nebenkanälen nach [110] in Steinsalzplatte nach (100). Feld: Spitze — gegen Platte + (Fig. 3, Form 2 und 1) in Transformatorenöl. Gleichspannung 54 kV. Dicke der Platte: $d = 3{,}05$ mm. Beanspruchungszeit: 36 sec. Bildebene: (100).



a. Schwache Vergrößerung. b. Starke Vergrößerung.

Fig. 19. Bild eines Teiles der Fortsetzung des linken Nebenkanales der Fig. 18. Der feine ungefähr horizontale Strich im linken oberen Teil des Bildes a ist die Spur eines Sprunges nach Würfelebene (100).

Die Umgebung der Kanäle erscheint stark gestört. Man kann das bei fast allen Aufnahmen an der Maserung, die beim Freispalten auf der Fläche entsteht, sehen. Diese Maserung streicht normalerweise in Würfel-

richtung, steht aber in allen Fällen in der Nähe des Kanals auf diesem senkrecht (siehe besonders Fig. 19a). Man sieht oft eine deutliche Störzone, parallel zum Kanal (besonders gut in Fig. 16 zu sehen), welche die Breite von ein bis zwei Kanaldurchmessern hat. Durch Verfärben des Kristalls mit raschen Elektronen (100 kV) kann man zeigen, daß dieses Gebiet plastisch verformt ist. Merkwürdigerweise verfärbt sich das Gebiet der Maserung senkrecht zum Kanal nicht stärker als die übrige Umgebung, während die schmale Störzone sehr viel stärker verfärbt wird und sich dementsprechend auch rascher entfärbt. Oft tritt eine durch Anrisse nach [100] gebildete *Würfelung sekundär als Folge mechanisch-thermischer Beanspruchung* auf (siehe besonders Fig. 6, 9, 11). Das Innere der Kanäle ist oft blauviolett verfärbt. Manchmal sind dicke blaue Streifen parallel

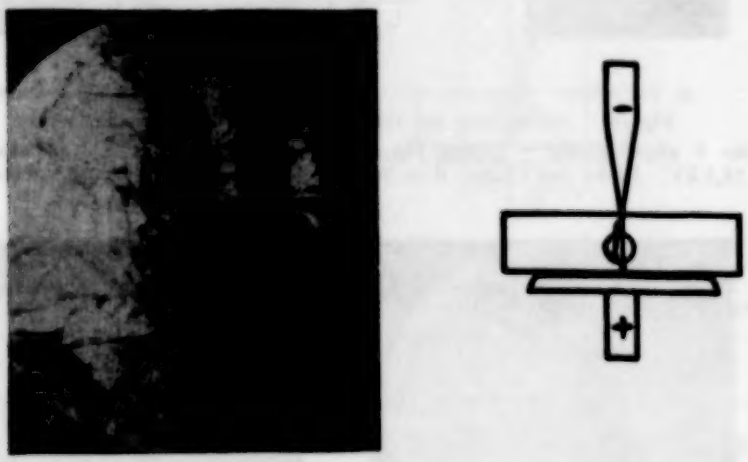
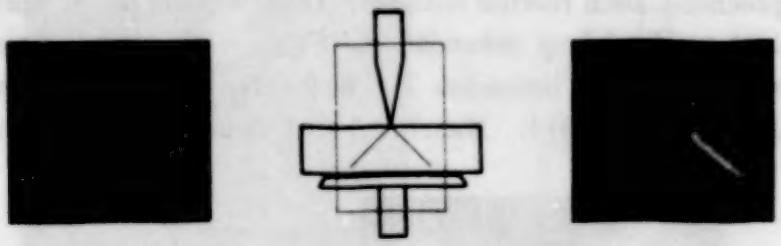


Fig. 20. Typisches Kanalgebilde nach Würfelrichtung mit Nebenkanal nach [110] in Steinsalzplatte nach Würfelebene.
Feld: Spitze — gegen Platte + (Fig. 3, Form 2 und 1) in Transformatorenöl. Gleichspannung 44 kV. Dicke der Platte: $d = 3{,}33$ mm. Beanspruchungszeit: 29 sec. Kanaldurchmesser: 0,06 mm. Bildebene: (100).

zum Kanal an dessen Rändern abgelagert. Wahrscheinlich bestehen sie aus kolloidal abgeschiedenem Natrium. Auch die weitere Umgebung scheint am Stromtransport beim Durchschlag beteiligt zu sein, wie man an einzelnen von den Kanälen unabhängigen blaugefärbten Gebieten erkennt.

Auf der Oberfläche der durchschlagenen Kristalle nach (100) findet man an der Durchschlagsstelle fast regelmäßig Schlagfiguren, wie sie aus der Mineralogie bekannt sind. Manchmal wurden auf der Oberfläche der Kristalle von der Einschlagstelle aus nach [110] orientierte Gleitbahnen beobachtet, die ganz das Aussehen der beschriebenen Nebenkanäle, oft mit Maserung und Blaufärbung, hatten.

VI. Ausbildung der Kanäle. Benutzt man das Induktorium als Spannungsquelle, so kann man die Ausbildung des Durchschlagkanals mit dem Auge verfolgen: Zunächst bildet sich ein feines Lichtpünktchen an der positiven Spitze. Dieses wächst mit steigender Spannung zu einem feinverästelten Pinsel aus, der im weiteren Verlauf an Größe zunimmt, bis schließlich nach einem der Äste der Durchschlag erfolgt. Fig. 21 gibt ein solches Gebilde, im eigenen Lichte photographiert, wieder. In 21 b ist der vollständige Durchschlag eingetreten. Dieser folgt keineswegs immer



a. Teilbahn. b. Vollständiger Durchschlag.

Fig. 21. Ausbildung der Durchschlagbahn im eigenen Licht.
Feld: Spitze + gegen Platte − (Form, Fig. 1) in Transformatorenöl. Spannung: Induktor 14,4 kV. Dicke der Platte: $d = 7$ mm. Bildebene von (100) verschieden!

a. Von oben. b. Von der Seite.

Fig. 22. Teildurchschläge in Steinsalzplatte nach Würfelebene (nicht freigespalten). Die Streifung auf den Bildern gibt ungefähr die [100]-Richtung.

dem längsten der Pinseläste. Die Teilbahnen des Pinsels lassen sich nach der Beanspruchung als dünne Fäden im Kristall feststellen (Fig. 22). Vom Auftreten neuer Bahnen bei Weiterwirken der Spannung gibt Fig. 23 eine Anschauung. Auch bei Gleichstrom kann man die Teilpinsel beobachten, doch gelingt es dann seltener, da der ganze Vorgang sich hier rascher abzuspielen scheint. Man kann aber manchmal neben den vorhin beschriebenen Kanälen die Teilbahnen mikroskopisch feststellen.

Versucht man, aus diesen Beobachtungen eine Vorstellung über die Ausbildung der Bahnen zu bekommen, so gewinnt man wenigstens für

die [110]-Richtung folgendes Bild: Ein durch den Aufbau des Kristalls bedingter Elementarprozeß, über den noch nichts ausgesagt werden kann, gibt eine kristallographische Richtung vor, längs deren sich Teilbahnen bilden (Fig. 21, 22). Schon diese deformieren ihre Umgebung plastisch, wie die Versuche mit Gelbverfärbung zeigen. Noch während des Hindurchwachsens erweitert sich der Anfang dieser Bahnen zum Typus der Nebenkanäle. Nachdem eine Teilbahn den Kristall vollständig durchsetzt hat, dient die nunmehr noch zugeführte Energie zur Erweiterung der Bahn. Es entstehen Kanäle, wie in Fig. 12, die schließlich in geperlte Kanalbahnen übergehen können (Fig. 17). Die Perlung besteht aus geschmolzenen und wieder erstarrten Kristallteilchen. Bei sehr langem Wirken der Spannung

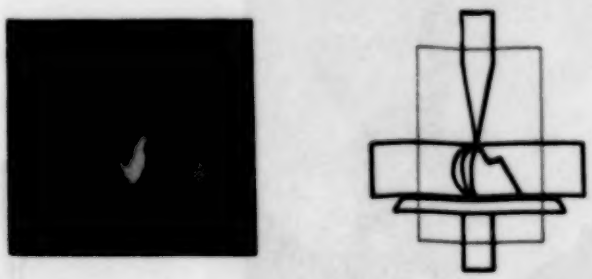


Fig. 23. Auftreten neuer Bahnen bei längerem Wirken der Spannung. Feld: Spitze + gegen Platte — (Form, Fig. 1) in Transformatorenöl. Spannung: Induktor 43 kV. Dicke der Platte: $d = 8{,}5$ mm. Der schiefliegende Kanal rechts entstand zuerst. Bildebene von (100) verschieden!

geht die Zerstörung so weit, daß im Kristall ein grobes Loch entsteht, so daß man von Kanälen nicht mehr reden kann. Über die Entstehung der [100]-Richtung* läßt sich nichts genaueres sagen, da sie niemals unter 0,01 mm Durchmesser beobachtet wurde.

VII. Einfluß der Temperatur. Über den Einfluß der Temperatur auf die Richtungsabhängigkeit sind bisher keine systematischen Versuche durchgeführt. Ein in flüssiger Luft durchschlagener Kristall zeigte einen breiten, etwas gewellten Kanal nach [100]. Außerdem zwei Kanäle nach [110], nach Art der Fig. 18, von denen einer breit ausgefahren war, der andere das Aussehen der Nebenkanäle wie in Fig. 19 hatte.

Bei Temperaturen über 600° nimmt der Durchschlag einen ganz anderen Charakter an (Fig. 24). Die Richtung ist hier die der maximalen Feld-

* Möglicherweise übernimmt sie von einem bestimmten Stadium nach dem Entstehen der [110]-Nebenkanäle ab den ganzen Stromtransport. Versuche, durch Abschalten bei bestimmter Stromstärke mit einem Dreielektrodenrohr, hier Klarheit zu schaffen, mußten leider vorläufig abgebrochen werden.

stärke, wie durch Versuche mit Rhombendodekaeder- und Oktaederplatten nachgewiesen werden konnte.

VIII. Zusammenfassung. Es werden Durchschlagsversuche an Kristallen angestellt unter besonderer Beachtung der Durchschlagbahn.

1. Mit einer Elektrodenanordnung Spitze gegen Platte lassen sich an Steinsalzkristallen einzelne Durchschlagsbahnen nach kristallographisch ausgezeichneten Richtungen beobachten.

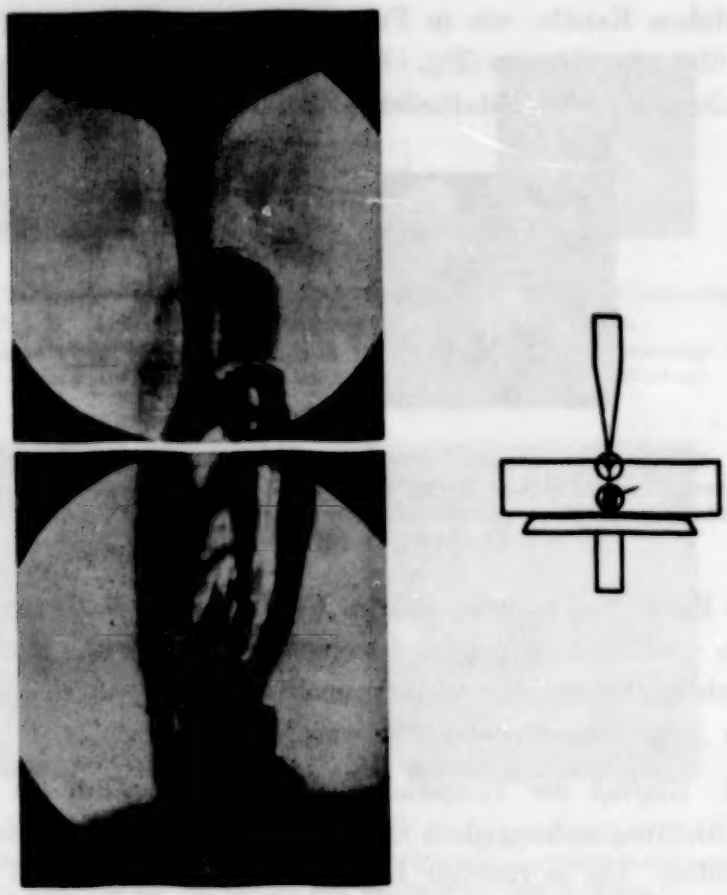


Fig. 24.
Durchschlagbahn bei hoher Temperatur (600 — 606° C) in Steinsalzplatte nach Würfelebene.
Feld: Spitze gegen Platte (wie Fig. 1) in Luft. Spannung: Induktor ~ 1000 Volt.
Dicke der Platte: $d = 2{,}31$ mm. Bildebene: (100).

a) Bei positiver Spitze ein Vorherrschen von [110] gegenüber [111] und [100].

b) Bei negativer Spitze ein Vorherrschen von [100] neben [110] gegen [111] (siehe dazu das im Text zu Tabelle 1 Gesagte).

2. Die Versuche zeigen, daß diese Richtungen durch die kristallographische Struktur bedingt sind.

3. An Hand mikroskopischer Untersuchungen werden eine Reihe von Einzelheiten beobachtet (siehe unter *V.*).

4. Bei der Temperatur der flüssigen Luft bleiben die Eigentümlichkeiten der orientierten Kanäle erhalten, während oberhalb von 600° ein anderer Durchschlagstypus vorhanden ist und die Richtung maximaler Feldstärke bevorzugt wird.

Zum Schluß möchte ich Herrn Dr. Rupp für viele Anregungen und Diskussionen bestens danken.

Reinickendorf, im März 1931.

Zwei Beispiele zur Heisenbergschen Unsicherheitsrelation bei gebundenen Teilchen.

Von **Brigitte Remak** in Breslau.

(Eingegangen am 3. April 1931.)

Das Auftreten der Quantenzahlen in Heisenbergs Unsicherheitsrelation bei gebundenen Teilchen wird am Beispiel des harmonischen Oszillators und dem Keplerproblem verifiziert.

In seinem Buche „Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie" zeigt Heisenberg im Abschnitt II, 2, c, daß bei gebundenen Teilchen die übliche Unsicherheitsrelation

$$\Delta p \cdot \Delta q \sim h$$

zu ersetzen ist durch

$$\Delta p \cdot \Delta q \sim n \cdot h, \tag{1}$$

wo n die Quantenzahl darstellt.

Im folgenden wird die Beziehung (1) an zwei Beispielen verifiziert: 1. dem harmonischen Oszillator, 2. dem Keplerproblem.

§ 1. *Allgemeine Formeln.* Die mittleren Koordinaten und Impulse berechnen sich mit Hilfe der Schrödingerschen ψ-Funktion*:

$$\bar{q} = \int q \cdot |\psi(q)|^2 dq, \tag{2}$$

$$\bar{p} = \int p \cdot |\psi(p)|^2 dp, \tag{3}$$

$$(\Delta q)^2 = 2 \int (q - \bar{q})^2 \cdot |\psi(q)|^2 dq, \tag{4}$$

$$(\Delta p)^2 = 2 \int (p - \bar{p})^2 \cdot |\psi(p)|^2 dp, \tag{5}$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} \psi(p) &= \int \psi(p,q) \cdot \psi(q)\, dq \\ \text{und} \quad \psi(p,q) &= \frac{1}{\sqrt{h}} \cdot e^{-\frac{2\pi i}{h} pq} \quad \text{(bei 1 Freiheitsgrad)} \\ \text{bzw.} \quad &= \frac{1}{\sqrt{h^{3N}}} \cdot e^{-\frac{2\pi i}{h} \cdot \sum_{i=1}^{3N} p_i q_i} \quad \text{(bei } 3N \text{ Freiheitsgraden).} \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

§ 2. *Oszillator.* Die n-te Eigenfunktion des harmonischen Oszillators lautet**:

$$\psi_n(x) = \frac{1}{N_n} \cdot e^{-\frac{\alpha}{2} \cdot x^2} \cdot H_n(\sqrt{\alpha} \cdot x),$$

---

* W. Heisenberg, Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie S. 11 ff; H. Hönl u. C. Eckart, Phys. Zs. **31**, 153, 1930.

** A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien (Wellenmechanischer Ergänzungsband), S. 57 u. 60.

wobei der Normierungsfaktor

$$N_n^2 = 2^n n! \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}},$$

$$\alpha = \frac{2\pi\mu\omega_0}{h}$$

(μ = Masse, ω_0 = Eigenfrequenz des Oszillators; H_n das n-te Hermitesche Polynom).

Mittels dieser Funktion $\psi_n(x)$ berechnet sich der Mittelwert von x nach (2) zu:

$$\bar{x} = \frac{1}{N_n^2} \int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot e^{-\alpha x^2} \cdot H_n^2(\sqrt{\alpha} \cdot x)\, dx.$$

Es folgt unmittelbar, daß $\bar{x} = 0$, da der Integrand ungerade ist. Nach (4) ergibt sich nunmehr:

$$(\Delta x)^2 = \frac{2}{N_n^2} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} H_n^2(\sqrt{\alpha} \cdot x)\, dx \qquad (7)$$

bzw. nach Substitution: $\xi = \sqrt{\alpha} \cdot x$ und partieller Integration:

$$(\Delta x)^2 = \frac{1}{N_n^2 \alpha^{3/2}} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} \cdot H_n^2(\xi)\, d\xi + \int_{-\infty}^{+\infty} 2\xi H_n(\xi) \cdot H_n'(\xi) \cdot e^{-\xi^2} d\xi \right\}.$$

Das 1. Integral ist Normierungsintegral und hat den Wert $\sqrt{\alpha} \cdot N_n^2$*. Zur Berechnung des 2. Integrals werden die Rekursionsformeln für Hermitesche Polynome**:

$$\left.\begin{aligned} 2\xi H_n(\xi) &= H_{n+1}(\xi) + 2n H_{n-1}(\xi), \\ H_n'(\xi) &= 2n H_{n-1}(\xi) \end{aligned}\right\} \text{ für } n \geqq 1$$

angewandt, aus denen folgt:

$$(\Delta x)^2 = \frac{1}{N_n^2 \alpha^{3/2}} \left\{ \sqrt{\alpha} \cdot N_n^2 + 2n \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} \cdot H_{n-1} H_{n+1}\, d\xi + 4n^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} \cdot H_{n-1}^2\, d\xi \right\}.$$

Hier ist das 1. Integral wegen der Orthogonalität der Hermiteschen Polynome 0, während das 2. Integral den Wert $\sqrt{\alpha}\ N_{n-1}^2$ hat.

---

* A. Sommerfeld: Atombau und Spektrallinien (Wellenmechanischer Ergänzungsband), S. 59.

** Hilbert-Courant: Methoden der math. Physik, 1. Aufl., S. 76.

Mithin ergibt sich:

$$(\Delta x)^2 = \frac{1}{N_n^2 \alpha^{3/2}} \{\sqrt{\alpha} \cdot N_n^2 + 4n^2 \sqrt{\alpha} \cdot N_{n-1}^2\}$$

und da:

$$N_{n-1}^2 = \frac{1}{2n} \cdot N_n^2,$$

$$(\Delta x)^2 = (2n+1) \cdot \frac{h}{2\pi\mu\omega_0} \cdot \tag{8}$$

Die Durchführung derselben Rechnungen für p_x führt zunächst auf die Bestimmung von $\psi(p_x)$ nach Gleichung (6):

$$\psi(p_x) = \frac{1}{N_n \sqrt{h}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{2\pi i}{h} x p_x - \frac{\alpha}{2} x^2} \cdot H_n(\sqrt{\alpha} \cdot x)\, dx,$$

nach derselben Substitution wie oben $\xi = \sqrt{\alpha} \cdot x$:

$$\psi(p_x) = \frac{1}{N_n \cdot \sqrt{\alpha h}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{2\pi i}{h\sqrt{\alpha}} \xi p_x - \frac{1}{2}\xi^2} \cdot H_n(\xi)\, d\xi.$$

Zur Abkürzung wird gesetzt:

$$\frac{2\pi i}{h\sqrt{\alpha}} \cdot p_x = i\beta' = \beta \ (\beta' \text{ ist reell, } \beta \text{ also rein imaginär})$$

und

$$\frac{1}{N_n \sqrt{\alpha h}} = A_1,$$

mithin

$$\psi(p_x) = A_1 e^{\frac{1}{2}\beta^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}(\xi+\beta)^2} \cdot H_n(\xi)\, d\xi.$$

Dieses Integral berechnet man mit Hilfe der erzeugenden Funktion der Hermiteschen Polynome (siehe Anhang I); es ergibt sich schließlich:

$$|\psi(p_x)|^2 = \frac{1}{N_n^2} \cdot \frac{2\pi}{\alpha h} \cdot e^{-\frac{4\pi^2}{h^2\alpha} \cdot p_x^2} \cdot H_n^2\left(\frac{2\pi}{h\sqrt{\alpha}} \cdot p_x\right). \tag{9}$$

Mit Hilfe dieser Funktion $\psi(p_x)$ werden nunmehr $\overline{p_x}$ und $(\Delta p_x)^2$ nach den Gleichungen (3) und (5) berechnet unter Einführung der Größe $\delta = \left(\frac{2\pi}{h\sqrt{\alpha}}\right)^2$:

$$\overline{p_x} = \frac{2\pi}{N_n^2 \alpha h} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\delta p_x^2} \cdot p_x \cdot H_n^2(\sqrt{\delta} \cdot p_x)\, dp_x,$$

$$= 0,$$

da als Integrand eine ungerade Funktion auftritt,

$$(\Delta p_x)^2 = \frac{4\pi}{N_n^2 \alpha h} \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 e^{-\delta p_x^2} H_n^2(\sqrt{\delta}\, p_x)\, dp_x.$$

Zeitschrift für Physik. Bd. 69.

Das ist dasselbe Integral wie in Gleichung (7), liefert also für $(\Delta p_x)^2$ den Wert:

$$(\Delta p_x)^2 = \frac{2\pi}{\alpha h} \cdot \frac{\sqrt{\alpha}}{N_n^2 \delta^{3/2}} \{N_n^2 + 4n^2 \cdot N_{n-1}^2\}$$

bzw.

$$\underline{(\Delta p_x)^2 = \frac{h}{2\pi}(2n+1)\mu\omega_0}. \tag{10}$$

Aus (8) und (10) ergibt sich für das Produkt:

$$\underline{(\Delta x)(\Delta p_x) = \frac{h}{2\pi} \cdot (2n+1)},$$

also ein Ergebnis, das mit der verschärften Relation (1) in Einklang steht.

§ 3. Keplerproblem. Es empfiehlt sich hierbei wegen der Kugelsymmetrie Polarkoordinaten einzuführen. Setzt man:

$$x = r \sin\vartheta \cos\varphi,$$
$$y = r \sin\vartheta \sin\varphi,$$
$$z = r \cos\vartheta,$$

dementsprechend das Volumenelement: $d\tau = r^2 \sin\vartheta\, dr\, d\vartheta\, d\varphi$, so gilt jetzt für die ψ-Funktion*:

$$\psi(r,\vartheta,\varphi) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \cdot \underbrace{\left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}\right]^{1/2}}_{\frac{1}{N_\vartheta}} \cdot \underbrace{\frac{2\gamma}{(n+l)!}\left[\frac{\gamma(n-l-1)!}{n(n+l)!}\right]^{1/2}}_{\frac{1}{N_r}} \cdot \{e^{\pm i m\varphi}\} \cdot \{P_l^m(\cos\vartheta)\} \cdot \underbrace{\{e^{-\gamma r} \cdot (2\gamma r)^l \cdot L_{n+l}^{(2l+1)}(2\gamma r)\}}_{F_3(r)}, \tag{11}$$

$$= \frac{1}{N_\varphi} \cdot \frac{1}{N_\vartheta} \cdot \frac{1}{N_r} \cdot F_1(\varphi) \cdot F_2(\vartheta) \cdot F_3(r)$$

* A. Sommerfeld, Kap. I, § 7.

wobei

$$\gamma = \frac{4\pi^2 \mu e^2}{n h^2},$$

P_l^m ein zugeordnetes Legendresches Polynom, $L_{n+l}^{(2l+1)}$ die $(2l+1)$-te Ableitung eines Laguerreschen Polynoms.

Diesmal müssen $\bar{q}$ und $(\Delta q)^2$ für x, y, z gesondert berechnet werden. Gleichung (2) ergibt mit Hilfe von (11):

$$\bar{x} = \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} r^3 \sin^2 \vartheta \cos \varphi |\psi|^2 \, dr \, d\vartheta \, d\varphi$$

bzw.

$$\bar{x} = 0, \text{ da} \int_0^{2\pi} \cos \varphi \, d\varphi = 0.$$

Ebenso ist:

$$\bar{y} = 0, \text{ da} \int_0^{2\pi} \sin \varphi \, d\varphi = 0.$$

Schließlich:

$$\begin{aligned} \bar{z} &= \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} r^3 \sin \vartheta \cos \vartheta \, |\psi|^2 \, dr \, d\vartheta \, d\varphi, \\ &= 2\pi \left(\frac{1}{N_\varphi N_\vartheta N_r} \right)^2 \int_0^{\infty} r^3 F_3^2(r) \, dr \int_0^{\pi} \sin \vartheta \cos \vartheta \, P_l^{m^2}(\cos \vartheta) \, d\vartheta, \\ &= 0: \end{aligned}$$

denn wenn

$$J = \int_0^{\pi} \sin \vartheta \cos \vartheta \, P_l^{m^2}(\cos \vartheta) \, d\vartheta,$$

so wird nach der Substitution $\xi = \cos \vartheta$

$$J = \int_{-1}^{+1} \xi \, P_l^{m^2}(\xi) \, d\xi,$$

also der Integrand eine ungerade Funktion, mithin $J = 0$, also auch $\bar{z} = 0$. Auf Grund dieser Resultate berechnen sich die $(\Delta q)^2$ nach (4) zu:

$$\begin{aligned} (\Delta x)^2 &= \frac{2}{(N_\varphi N_\vartheta N_r)^2} \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} r^4 \sin^3 \vartheta \cos^2 \varphi \, |\psi|^2 \, dr \, d\vartheta \, d\varphi, \\ &= \frac{2\pi}{(N_\varphi N_\vartheta N_r)^2} \int_0^{\infty} r^4 F_3^2(r) \, dr \int_0^{\pi} \sin^3 \vartheta \, P_l^{m^2}(\cos \vartheta) \, d\vartheta. \end{aligned}$$

Berechnung von

$$J_2 = \int_0^{\pi} \sin^3 \vartheta \, P_l^{m^2} (\cos \vartheta) \, d\vartheta \quad \text{siehe Anhang II}$$

und

$$J_3 = \int_0^{\infty} \varrho^{2l+4} e^{-\varrho} \left[L_{n+l}^{(2l+1)} (\varrho) \right]^2 d\varrho \quad \text{siehe Anhang III,}$$

wobei $\varrho = 2\gamma r$ gesetzt ist.

Dort ergeben sich für diese Integrale die Werte:

$$J_2 = \frac{2\,(l+m)!}{(2l+1)\,(l-m)!} \cdot \frac{2l^2 + 2m^2 + 2l - 2}{(2l-1)\,(2l+3)},$$

$$J_3 = 4n \cdot \frac{[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!} \cdot (5n^2 - 3l^2 - 3l + 1).$$

Mithin wird:

$$(\Delta x)^2 = \frac{2\pi \cdot J_2 \cdot J_3}{(N_\varphi \cdot N_\vartheta \cdot N_r)^2} \cdot \frac{1}{(2\gamma)^5},$$

$$\underline{(\Delta x)^2 = \frac{1}{\gamma^3} \cdot \frac{(l^2 + m^2 + l - 1)\,(5n^2 - 3l^2 - 3l + 1)}{(2l-1)\,(2l+3)}}. \qquad (12)$$

Dieselbe Berechnung für $(\Delta y)^2$ ergibt, daß

$$\underline{(\Delta y)^2 = (\Delta x)^2}, \qquad (13)$$

[denn x und y unterscheiden sich nur um den Faktor $\cos \varphi$ bzw. $\sin \varphi$

und es ist $\int_0^{2\pi} \sin^2 \varphi \, d\varphi = \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi \, d\varphi = \pi$].

Hingegen wird

$$(\Delta z)^2 = \frac{2 \cdot 2\pi}{(N_\varphi N_\vartheta N_r)^2} \int_0^{\infty} r^4 F_3^2 (r) \, dr \int_0^{\pi} \cos^2 \vartheta \, P_l^{m^2} (\cos \vartheta) \sin \vartheta \, d\vartheta.$$

Das ϑ-Integral wird im Anhang II bei der Berechnung von J_2 mit J_2' bezeichnet und hat den Wert:

$$J_2' = \frac{2}{2l+1} \cdot \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \cdot \frac{2l^2 - 2m^2 + 2l - 1}{(2l-1)\,(2l+3)}.$$

Das r-Integral bleibt dasselbe wie bei $(\Delta x)^2$, also gleich J_3; mithin ist:

$$(\Delta z)^2 = \frac{2 \cdot 2\pi \cdot J_2' \cdot J_3}{(N_\varphi \cdot N_\vartheta \cdot N_r)^2} \frac{1}{(2\gamma)^5}$$

bzw.

$$\underline{(\Delta z)^2 = \frac{1}{\gamma^2} \frac{(2l^2 - 2m^2 + 2l - 1)(5n^2 - 3l^2 - 3l + 1)}{(2l-1)(2l+3)}}. \tag{14}$$

Es empfiehlt sich nun, auch die Impulsfunktion in Polarkoordinaten R, Θ, Φ zu schreiben; sie wurde so von Podolsky und Pauling† berechnet zu:

$$\begin{aligned}\psi(R,\Theta,\Phi) &= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \cdot \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}\right]^{1/2} \cdot \underbrace{\left[-\frac{(-i)^l \cdot \pi \cdot 2^{2l+4} l!}{(\gamma h)^{3/2}} \left(\frac{n(n-l-1)!}{(n+l)!}\right)^{1/2}\right]}_{\frac{1}{N_R}} \cdot \left\{e^{\pm i m \Phi}\right\} \cdot \left\{P_l^m(\cos\Theta)\right\} \cdot \underbrace{\left\{\frac{G^l}{(G^2+1)^{l+2}} \cdot C_{n-l-1}^{l+1}\left(\frac{G^2-1}{G^2+1}\right)\right\}}_{F_3^*(R)}, \\ &= \frac{1}{N_\Phi} \cdot \frac{1}{N_\Theta} \cdot \frac{1}{N_R} \cdot F_1(\Phi) \cdot F_2(\Theta) \cdot F_3^*(R)\end{aligned} \tag{15}$$

wobei $G = \dfrac{2\pi R}{\gamma h}$ und C_{n-l-1}^{l+1} ein Gegenbaursches Polynom, also reell, da das Argument, im wesentlichen G, reell ist.

Diese Impulsfunktion unterscheidet sich nur im R-Bestandteil von der durch Gleichung (11) definierten Koordinatenfunktion. Dementsprechend treten zum Teil wieder dieselben Integrale auf. Es ist:

$$\overline{P}_x = \overline{P}_y = 0, \text{ da } \int_0^{2\pi} \cos\Phi \, d\Phi = \int_0^{2\pi} \sin\Phi \, d\Phi = 0,$$

† B. Podolsky und L. Pauling, Phys. Rev. 34, 109, 1929.

auch

$$\overline{P_x} = 0, \text{ da } \int_0^{\pi} \cos\Theta\, P_l^{m^2}(\cos\Theta)\, \sin\Theta\, d\Theta = 0.$$

$$(\Delta P_x)^2 = 2\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} R^4 \sin^3\Theta \cos^2\Phi\, |\psi|^2\, dR\, d\Theta\, d\Phi,$$

$$= \frac{2\pi}{(N_\Phi N_\Theta |N_R|)^2}\int_0^{\infty} R^4 \frac{G^{2l}}{(G^2+1)^{2l+4}} C_{n-l-1}^{l+1\,2}\left(\frac{G^2-1}{G^2+1}\right) dR \int_0^{\pi} \sin^3\Theta P_l^{m^2}(\cos\Theta) d\Theta,$$

$$= \frac{2\pi J_2 J_4}{(N_\Phi N_\Theta |N_R|)^2}\cdot\left(\frac{\gamma h}{2\pi}\right)^5,$$

wenn

$$J_4 = \int_0^{\infty}\left(\frac{G}{G^2+1}\right)^{2l+4} C_{n-l-1}^{l+1\,2}\left(\frac{G^2-1}{G^2+1}\right) dG,$$

Dieses Integral berechnet sich im Anhang IV zu:

$$J_4 = \frac{\pi}{n\cdot 2^{4l+5}}\cdot\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!\,(l!)^2}$$

und somit:

$$\underline{(\Delta P_x)^2 = \frac{2(l^2+m^2+l-1)}{(2l-1)(2l+3)}\cdot\left(\frac{\gamma h}{2\pi}\right)^2.} \tag{16}$$

Weiterhin ist wieder:

$$\underline{(\Delta P_y)^2 = (\Delta P_x)^2} \tag{17}$$

und

$$(\Delta P_z)^2 = \frac{4\pi J_2' J_4}{(N_\Phi \cdot N_\Theta \cdot |N_R|)^2}\cdot\left(\frac{\gamma h}{2\pi}\right)^5$$

bzw.

$$\underline{(\Delta P_z)^2 = \frac{2(2l^2-2m^2+2l-1)}{(2l-1)(2l+3)}\cdot\left(\frac{\gamma h}{2\pi}\right)^2.} \tag{18}$$

Die Multiplikation der entsprechenden Gleichungen (12), (13), (14) mit (16), 17), (18) ergibt:

$$(\Delta x)(\Delta P_x) = (\Delta y)(\Delta P_y) = \frac{h}{2\pi}\cdot\frac{l^2+m^2+l-1}{(2l-1)(2l+3)}\cdot\sqrt{2(5n^2-3l^2-3l+1},$$

$$(\Delta z)(\Delta P_z) = \frac{h}{2\pi}\cdot\frac{2l^2-2m^2+2l-1}{(2l-1)(2l+3)}\cdot\sqrt{2(5n^2-3l^2-3l+1\cdot}$$

Die Relation gestaltet sich übersichtlicher, wenn man in den quadratischen Abweichungen $(\Delta x)^2 \cdots$ zunächst über die Quantenzahlen l

und m mittelt; dann erhält man allgemein für den n-ten Quantenzustand:

$$\overline{(\Delta x)^2} = \frac{\sum_{l=0}^{n-1}\sum_{m=-l}^{+l}(\Delta x)^2}{\sum_{l=0}^{n-1}\sum_{m=-l}^{+l}1},$$

$$= \frac{\sum_{l=0}^{n-1}\sum_{m=-l}^{+l}\frac{1}{\gamma^2}\cdot\frac{(l^2+m^2+l-1)(5n^2-3l^2-3l+1)}{(2l-1)(2l+3)}}{\sum_{l=0}^{n-1}\sum_{m=-l}^{+l}1},$$

oder nach kurzer Rechnung:

$$\underline{\overline{(\Delta x)^2} = \frac{1}{6\gamma^2}(7n^2+5)\cdot} \tag{19}$$

$$\overline{(\Delta P_x)^2} = \frac{\sum_{l=0}^{n-1}\sum_{m=-l}^{+l}2\left(\frac{\gamma h}{2\pi}\right)^2\cdot\frac{l^2+m^2+l-1}{(2l-1)(2l+3)}}{\sum_{l=0}^{n-1}\sum_{m=-l}^{+l}1},$$

oder

$$\underline{\overline{(\Delta P_x)^2} = \frac{2}{3}\left(\frac{\gamma h}{2\pi}\right)^2} \tag{20}$$

und durch Multiplikation von (19) und (20):

$$\underline{\sqrt{\overline{(\Delta x)^2}\cdot\overline{(\Delta P_x)^2}} = \frac{h}{6\pi}\cdot\sqrt{7n^2+5}\cdot} \tag{21}$$

Dieselben Werte erhält man für y und z, so daß allgemein:

$$\sqrt{\overline{(\Delta q)^2}\cdot\overline{(\Delta P_q)^2}} = \frac{h}{6\pi}\cdot\sqrt{7n^2+5} \quad (q = x, y, z). \tag{22}$$

Anhang.

Berechnung der auftretenden Integrale.

I. $$J_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}(x+\beta)^2} H_n(x)\,dx.$$

Die erzeugende Funktion der Hermiteschen Polynome lautet*:

$$e^{-t^2+2tx} = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{t^n}{n!}H_n(x), \tag{23}$$

* Hilbert-Courant: Methoden der math. Physik, 1. Aufl., S. 76.

daraus erhält man durch geeignete Multiplikation und Integration über x:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-t^2+2tx-\frac{1}{2}(x+\beta)^2}\,dx = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{t^n}{n!}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}(x+\beta)^2} H_n(x)\,dx,$$

$$e^{-t^2-\frac{1}{2}\beta^2}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{(2t-\beta)x-\frac{1}{2}x^2}\,dx = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{t^n}{n!}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}(x+\beta)^2} H_n(x)\,dx$$

bzw. nach Auswertung des linksstehenden Integrals:

$$\sum_{n=0}^{\infty}\frac{t^n}{n!}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}(x+\beta)^2} H_n(x)\,dx = e^{-t^2-\frac{1}{2}\beta^2}\cdot e^{\frac{(2t-\beta)^2}{2}}\sqrt{2\pi},$$

$$= e^{t^2-2t\beta}\cdot\sqrt{2\pi}.$$

Es tritt also J_1 als Koeffizent von $\frac{t^n}{n!}$ in der Entwicklung der rechten Seite nach t auf. Ersetzt man rechts t durch it', so wird:

$$\sum_{n=0}^{\infty}\frac{t^n}{n!}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}(x+\beta)^2} H_n(x)\,dx = \sqrt{2\pi}\cdot e^{-t'^2+2t'(-i\beta)}$$

und die Entwicklung der rechten Seite nach t' liefert nach Gleichung (23):

$$\sqrt{2\pi}\cdot e^{-t'^2+2t'(-i\beta)} = \sqrt{2\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{t'^n}{n!}H_n(\beta'),\ \text{da}\ -i\beta=\beta',$$

$$= \sqrt{2\pi}\cdot\sum_{n=0}^{\infty}\frac{t^n}{n!}(-i)^n H_n(\beta').$$

Mithin ist also:

$$J_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}(x+\beta)^2} H_n(x)\,dx = (-i)^n\cdot\sqrt{2\pi}\cdot H_n(\beta').$$

II. $$J_2 = \int_0^{\pi}\sin^3\vartheta\, P_l^{m^2}(\cos\vartheta)\,d\vartheta.$$

Substitution: $\xi = \cos\vartheta$.

$$J_2 = \int_{-1}^{+1}(1-\xi^2)\,P_l^{m^2}(\xi)\,d\xi,$$

$$= \int_{-1}^{+1} P_l^{m^2}(\xi)\,d\xi - \int_{-1}^{+1}\xi^2\,P_l^{m^2}(\xi)\,d\xi.$$

Hiervon hat das erste Integral als Normierungsintegral des Kugelpolynoms den Wert N_3^2, so daß also:

$$J_2 = N_3^2 - J_2',$$

wobei

$$J_2' = \int_{-1}^{+1} \xi^2 P_l^{m^2}(\xi)\, d\xi.$$

Nun gilt die Rekursionsformel:

$$\xi P_l^m(\xi) = \frac{1}{2l+1}\left\{(l-m+1) P_{l+1}^m + (l+m) P_{l-1}^m\right\}, \text{ für } 0 \leqq l \leqq m,$$

folglich ist:

$$J_2' = \left(\frac{1}{2l+1}\right)^2 \Big[(l-m+1)^2 \int_{-1}^{+1} P_{l+1}^{m^2}(\xi)\, d\xi + (l+m)^2 \int_{-1}^{+1} P_{l-1}^{m^2}(\xi)\, d\xi$$

$$+ 2(l-m+1)(l+m) \int_{-1}^{+1} P_{l+1}^m P_{l-1}^m\, d\xi\Big].$$

Von diesen drei Integralen haben die ersten zwei als Normierungsintegrale wieder den Wert N_3^2, wobei allerdings im ersten l durch $l+1$, im zweiten durch $l-1$ ersetzt werden muß. Das dritte Integral ist wegen der Orthogonalität der Kugelpolynome 0, so daß:

$$J_2' = \left(\frac{1}{2l+1}\right)^2 \left[(l-m+1)^2 \cdot \frac{2(l+m+1)!}{(2l+3)(l-m+1)!} + (l+m)^2 \cdot \frac{2(l+m-1)!}{(2l-1)(l-m-1)!}\right],$$

$$J_2' = \frac{2}{2l+1} \cdot \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \cdot \frac{2l^2 - 2m^2 + 2l - 1}{(2l-1)(2l+3)}$$

und

$$J_2 = \frac{2}{2l+1} \cdot \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \cdot \frac{2l^2 + 2m^2 + 2l - 2}{(2l-1)(2l+3)}.$$

$$\text{III.} \quad J_3 = \int_0^\infty \varrho^{2l+4} \cdot e^{-\varrho} \left[L_{n+l}^{(2l+1)}(\varrho)\right]^2 \cdot d\varrho.$$

Für Laguerresche Polynome heißt die erzeugende Funktion*:

$$\sum_{p=0}^{\infty} \frac{L_p(x)}{p!} t^p = \frac{1}{1-t} \cdot e^{-\frac{xt}{1-t}}.$$

Daraus folgt durch s-malige Differentiation nach x und Ersetzung von x durch αx:

$$\sum_{p=0}^{\infty} \frac{L_p^{(s)}(\alpha x)}{p!} t^p = (-1)^s \cdot \frac{t^s}{(1-t)^{s+1}} \cdot e^{-\frac{\alpha x t}{1-t}}.$$

* Hilbert-Courant, S. 78.

Bezeichnet man folgendes allgemeine Integral mit

$$K = \int_0^\infty x^q e^{-\gamma x} L_p^{(\alpha)}(\alpha x) L_{p'}^{(\alpha')}(\beta x)\, dx,$$

so läßt sich durch zweimalige Benutzung der erzeugenden Funktion zeigen, daß K als Faktor von $\frac{t^p t'^{p'}}{p!\,p'!}$ auftritt bei der Entwicklung des Ausdrucks:

$$(-1)^{s+s'} \cdot \frac{q!\, t^s \cdot t'^{s'}}{(1-t)^{s-q} \cdot (1-t')^{s'-q} \cdot [\gamma - (\gamma-\alpha)t - (\gamma-\beta)t' + (\gamma-\alpha-\beta)tt']^{q+1}}$$

nach Potenzen von t und t'.

Im obigen Falle ist nun:

$$\left.\begin{aligned} q &= 2l+4, \\ \gamma &= \alpha = \beta = 1, \\ p &= p' = n+l, \\ s &= s' = 2l+1, \end{aligned}\right\}$$

mithin

$$J_3 = [(n+l)!]^2 \cdot F,$$

wobei F der Faktor von $(tt')^{n+l}$ in der Entwicklung von:

$$\frac{(2l+4)!\,(tt')^{2l+1}[(1-t)(1-t')]^3}{(1-tt')^{2l+5}}$$

ist. Nun ist:

$$[(1-t)(1-t')]^3 = [(1+tt') - (t+t')]^3,$$
$$= 1 + 9\,tt' + 9\,(tt')^2 + (tt')^3 + \cdots \text{(Glieder } t^r \cdot t'^{r'},\ r \neq r'),$$

$$(1-tt')^{-2l-5} = 1 + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(2l+5)\cdots(2l+4+j)}{j!} \cdot (tt')^j.$$

Es kommen aus der Summe nur die Glieder in Betracht, für die

$$j = n-l-1,\ n-l-2,\ n-l-3,\ n-l-4.$$

Diese liefern, verbunden mit den entsprechenden Gliedern;

$$F = (2l+4)!\left\{\frac{(2l+5)\cdots(n+l+3)}{(n-l-1)!} + 9\,\frac{(2l+5)\cdots(n+l+2)}{(n-l-2)!} + 9\,\frac{(2l+5)\cdots(n+l+1)}{(n-l-3)!} + \frac{(2l+5)\cdots(n+l)}{(n-l-4)!}\right\},$$

$$F = (n+l)!\,\frac{4n}{(n-l-1)!} \cdot (5n^2 - 3l^2 - 3l + 1),$$

also

$$J_3 = 4n \cdot \frac{[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!} \cdot (5n^2 - 3l^2 - 3l + 1).$$

$$\text{IV.} \quad J_4 = \int_0^\infty \left(\frac{G}{G^2+1}\right)^{2l+4} \cdot C_{n-l-1}^{l+1}{}^2 \left(\frac{G^2-1}{G^2+1}\right) dG.$$

Substitution:

$$\frac{G^2-1}{G^2+1} = \eta, \qquad \frac{G}{G^2+1} = \frac{1}{2}\sqrt{1-\eta^2},$$

$$G = \sqrt{\frac{1+\eta}{1-\eta}}, \qquad dG = \frac{d\eta}{(1-\eta)\sqrt{1-\eta^2}}.$$

$$J_4 = 2^{-(2l+4)} \int_{-1}^{+1} \left[(1+\eta) \cdot C_{n-l-1}^{l+1}(\eta)\right] (1-\eta^2)^{\frac{2l+1}{2}} \cdot C_{n-l-1}^{l+1}(\eta)\, d\eta.$$

Setzt man

$$(1+\eta) C_{n-l-1}^{l+1}(\eta) = \varphi(\eta),$$

so ist J_4 ein Integral der Form $\int_{-1}^{+1} \varphi(\eta)(1-\eta^2)^{\frac{2l+1}{2}} C_{n-l-1}^{l+1}(\eta)\, d\eta$ und hat als solches den Wert *:

$$\int_{-1}^{+1} \varphi(x)(1-x^2)^{\frac{2\nu-1}{2}} C_{n'}^{\nu}(x)\, dx$$

$$= \frac{2^{n'}(n'+\nu-1)!\,(n'+2\nu-1)!}{n'!\,(\nu-1)!\,(2n'+2\nu-1)!} \int_{-1}^{+1} \varphi^{(n')}(x)(1-x^2)^{\frac{2n'+2\nu-1}{2}} dx. \quad (24)$$

Hierbei ist $\varphi(x)$ eine Funktion, die samt ihren $n'-1$ ersten Ableitungen im Bereich $-1 \cdots +1$ endlich und stetig bleiben muß. Das ist bei $\varphi(\eta)$ der Fall, da das Gegenbaursche Polynom **:

$$C_{n-l-1}^{l+1}(\eta) = 2^{n-l-1} \frac{(n-1)!}{l!\,(n-l-1)!}$$

$$\left\{\eta^{n-l-1} - \frac{(n-l-1)(n-l-2)}{1!\,(n-1)\cdot 2^2}\eta^{n-l-3} + \frac{(n-l-1)(n-l-2)\cdots(n-l-4)}{2!\,(n-1)\,(n-2)\cdot 2^4}\eta^{n-l-5} - + \cdots\right\}$$

* L. Gegenbaur, Wien. Ber. **70** [2], 6. 1875.
** Ebenda, S. 8.

ist. Es ist also in (24) zu ersetzen:

$$\left.\begin{array}{lll} x & \text{durch} & \eta, \\ \nu & \text{„} & l+1, \\ n' & \text{„} & n-l-1, \end{array}\right\} \; n'+\nu \text{ durch } n.$$

$$\varphi(\eta) = (1+\eta)\, C_{n-l-1}^{l+1}(\eta) = 2^{n-l-1} \cdot \frac{(n-1)!}{l!(n-l-1)!} \{\eta^{n-l-1} + \eta^{n-l} - + \cdots\}.$$

$$\varphi^{(n-l-1)}(\eta) = 2^{n-l-1} \cdot \frac{(n-1)!}{l!} \{1 + (n-l)\eta\},$$

mithin

$$J_4 = \frac{2^{2n-2l-2}[(n-1)!]^2 (n+l)!}{2^{2l+4}(n-l-1)!\,(l!)^2(2n-1)!} \int_{-1}^{+1} [1 + (n-l)\eta](1-\eta^2)^{\frac{2n-1}{2}}\, d\eta,$$

$$= \frac{2^{2n-2l-2}[(n-1)!]^2(n+l)!}{2^{2l+4}(n-l-1)!\,(l!)^2(2n-1)!} \cdot \left[\int_{-1}^{+1} (1-\eta^2)^{\frac{2n-1}{2}}\, d\eta + (n-l)\int_{-1}^{+1} \eta(1-\eta^2)^{\frac{2n-1}{2}}\, d\eta\right].$$

Nun ist

$$J_{42} = \int_{-1}^{+1} 2\eta \cdot (1-\eta^2)^{\frac{2n-1}{2}}\, d\eta = -\frac{2}{2n+1}\left[(1-\eta^2)^{\frac{2n+1}{2}}\right]_{-1}^{+1} = 0,$$

dagegen

$$J_{41} = \int_{-1}^{+1} (1-\eta^2)^{\frac{2n-1}{2}}\, d\eta,$$

$$= \frac{(2n)! \cdot \pi}{(2^n n!)^2},$$

also

$$J_4 = \frac{\pi}{n \cdot 2^{4l+5}} \cdot \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!\,(l!)^2}.$$

Graphische Methoden zum Aufsuchen der quadratischen Form aus röntgenographischen Pulverphotogrammen.

Von **T. Bjurström** in Stockholm.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1931.)

Es werden einige graphische Methoden zum Aufsuchen der quadratischen Form von Kristallgittern aus Pulverphotogrammen beschrieben, bei denen sämtliche Interferenzen berücksichtigt werden können. Einige der Methoden gestatten das Aufsuchen der quadratischen Form von rhombischen Gittern.

Beim Aufsuchen der quadratischen Form aus Pulverphotogrammen finden bekanntlich die Kurven von A. W. Hull und Wh. P. Davey sehr häufig Anwendung. Ein Nachteil bei dieser Methode ist aber, daß sehr oft eine große Anzahl der beobachteten Reflexionen bei richtiger Einstellung des Papierstreifens in einem Gewirr von Kurven liegt oder geradezu außerhalb des Kurvenblattes fällt. Man kann darum nur einen Teil des Beobachtungsmaterials mit Vorteil benutzen, wodurch das Auftreten von fremden, dem Gitter nicht angehörenden Interferenzen das Suchen derart erschweren kann, daß der Erfolg ausbleibt. Hier sollen daher einige graphische Methoden beschrieben werden, bei denen sämtliche Interferenzen berücksichtigt werden können. Einige dieser Methoden bieten auch den Vorteil, zum Aufsuchen der quadratischen Form des rhombischen Systems verwendet werden zu können.

In dieser Darstellung sollen die quadratischen Formen des hexagonalen, tetragonalen und rhombischen Systems in folgender Weise geschrieben werden:

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = k_1(h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2) + k_3 h_3^2;$$

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = k_1(h_1^2 + h_2^2) + k_3 h_3^2;$$

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = k_1 h_1^2 + k_2 h_2^2 + k_3 h_3^2.$$

ϑ bedeutet den Abbeugungswinkel der Röntgenstrahlen. h_1, h_2, h_3 sind die Millerschen Indizes; k_1, k_2, k_3 sind Konstanten.

Den Figuren liegt das tetragonale bzw. rhombische Gitter der Phasen Fe_2B und FeB des Eisen-Borsystems zugrunde*.

---

* T. Bjurström u. H. Arnfelt, ZS. f. phys. Chem. (B) **4**, 469, 1929.

1. In Fig. 1a sind auf der zu AB Senkrechten AC Punkte aufgetragen, deren Entfernungen von A den Größen $h_1^2 + h_2^2$ proportional sind. Ebenfalls sind auf BD von B aus Punkte in Abständen proportional 1^2, 2^2, 3^2 ... aufgetragen. Jeder dieser Punkte auf AC ist mit jedem der Punkte auf BD durch Gerade verbunden.

Irgendeine zu AB Senkrechte EF wird offenbar von diesen Linien in Punkten geschnitten, deren Entfernungen von E den Größen $k_1 (h_1^2 + h_2^2) + k_3 h_3^2$ proportional sind. Wenn also die $\sin^2 \vartheta/2$-Werte des zu untersuchenden Gitters auf EF von E aus in geeignetem Maßstab aufgetragen werden und EF parallel sich selbst über das Liniensystem verschoben wird, so muß jeder Teilungspunkt von EF auf eine Linie fallen, die die Indizes der entsprechenden Interferenz angibt, wenn EF die Lage einnimmt, die dem Achsenverhältnis $k_1 : k_2$ des Gitters entspricht. Nun kennt man aber nicht den Maßstab. Wenn jedoch die $\sin^2 \vartheta/2$-Werte auf der Linie GJ (Fig. 1b) von G in recht großem Maßstab (größer als auf EF, Fig. 1a) aufgetragen und die Teilungspunkte mit irgendeinem Punkte H der zu GJ Senkrechten GH durch Gerade verbunden werden, so wird jede zu GJ parallele Linie von diesen Geraden in demselben Verhältnis wie diese, aber in verschiedenem Maßstab geschnitten. Es gibt also eine Linie KL (Fig. 1b), deren Einteilung mit der von EF (Fig. 1a) übereinstimmt. Die Fig. 1b soll auf Pauspapier gezeichnet und über Fig. 1a so gelegt werden, daß die Linien AB und GH zusammenfallen. Die Liniensysteme sollen darauf gegeneinander verschoben werden, bis sämtliche Gerade der Fig. 1b mit Geraden der Fig. 1a Schnittpunkte auf einer Senkrechten zu AB bilden, worauf man die Indizierung ablesen kann.

Die quadratische Form des hexagonalen Systems läßt sich natürlich in derselben Weise aufsuchen. Dann müssen aber auf AC die Größen $h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2$ aufgetragen werden.

2. Ein einfaches Verfahren zum Aufsuchen der quadratischen Form des kubischen, hexagonalen oder tetragonalen Systems zeigt Fig. 2. Parallel zu AB sind Gerade gezogen, deren Entfernungen von dieser Linie den $\sin^2 \vartheta/2$-Werten proportional sind. Am Rande des Lineals CD sind Punkte aufgetragen, deren Entfernungen von einem Punkte OO den Größen $h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2$ oder $h_1^2 + h_2^2$ proportional sind. Von diesen Punkten gehen parallele Fäden zu einem zu CD parallelen Lineal. Auf den Fäden sind Punktreihen gezeichnet, deren Abstände vom Rande des Lineals CD den Zahlen 1^2, 2^2, 3^2 ... proportional sind. Beim Suchen legt man das Lineal CD so, daß der Punkt OO auf AB fällt, und variiert die Neigungs-

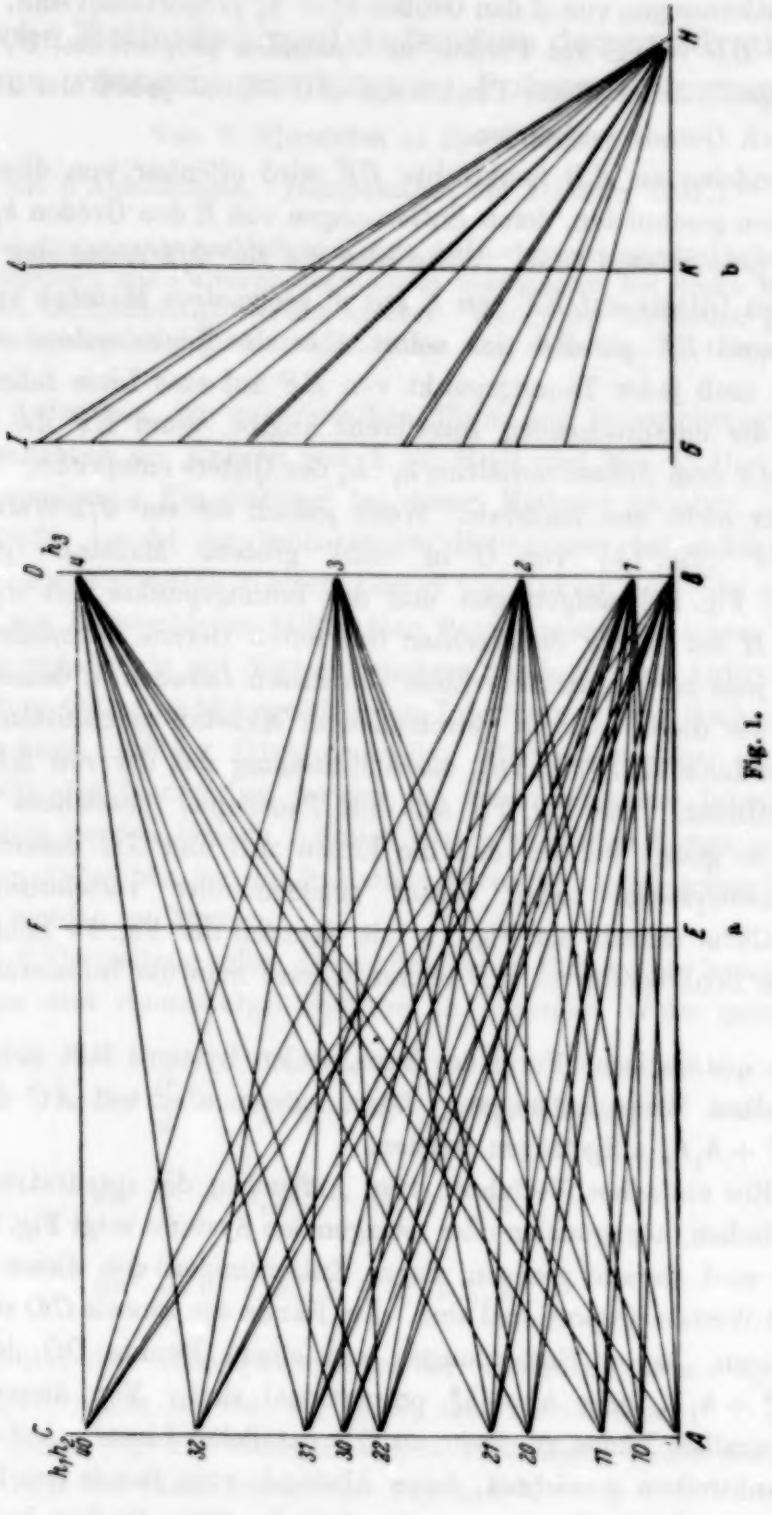


Fig. 1.

winkel des Lineals und der Fäden, was einem Variieren der Konstanten k_1 und k_2 entspricht, bis einer der genannten Punkte des Lineals oder der Fäden auf jede der Geraden fällt, worauf man die Indizierung ablesen kann.

Diese Methode kann auch zum Aufsuchen der quadratischen Form des rhombischen Systems verwendet werden. Wenn die Abstände der Fäden vom Punkte OO den Zahlen 1^2, 2^2, 3^2 ... proportional sind, so kann

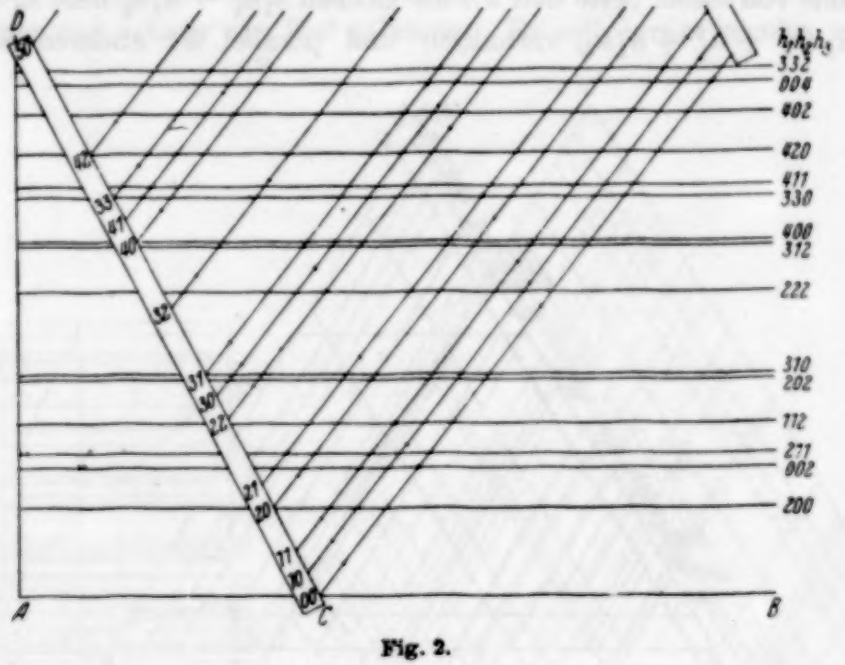


Fig. 2.

man mit dem Fadensystem Reihen von Interferenzen finden, deren $\sin^2 \vartheta/2$-Werte der quadratischen Form

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = k_1 h_1^2 + k_2 h_2^2$$

genügen. Findet man mehrere solche Reihen, so sollen jedesmal die Konstanten k_1 und k_2 berechnet werden. Wenn dieselbe Konstante in zwei Reihen auftritt, soll geprüft werden, ob diese und die übrigen Konstanten dieser zwei Reihen die drei Gitterkonstanten sind.

3. Ein rhombisches (oder tetragonales) Gitter läßt sich in einfacher Weise graphisch darstellen. In Fig. 3 sind gleichseitige Dreiecke so aufeinander gelegt, daß zwei Seiten auf die Geraden AB und AC fallen. Die Höhen der Dreiecke, also auch die Summen der von einem beliebigen Punkt im Innern der Dreiecke auf die Seiten gefällten Höhen, sind den $\sin^2 \vartheta/2$-Werten proportional. Es gibt also in jedem Dreieck einen Punkt,

von welchem Höhen auf die Seiten gefällt werden können, die den Größen $k_1 h_1^2$, $k_2 h_2^2$ und $k_3 h_3^2$ entsprechen. Wenn die Höhen $k_1 h_1^2$ auf AC stehen, so liegen die entsprechenden Punkte auf Geraden parallel zu AC und in Entfernungen von dieser Seite, die sich wie $1^2 : 2^2 : 3^2 : \ldots$ verhalten. In derselben Weise läßt sich mit k_2 als Einheit ein Liniensystem parallel zu AB legen. Die Schnittpunkte dieser Liniensysteme geben die Indizes an.

Wenn parallel einer der Seiten AB und AC, z. B. AC, Linien, deren Abstände von dieser Seite sich wie die Größen $k_1 h_1^2 + k_2 h_2^2$ oder $k_1 (h_1^2 + h_2^2)$ oder $k_1 (h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2)$ verhalten, und parallel der anderen Seite AB

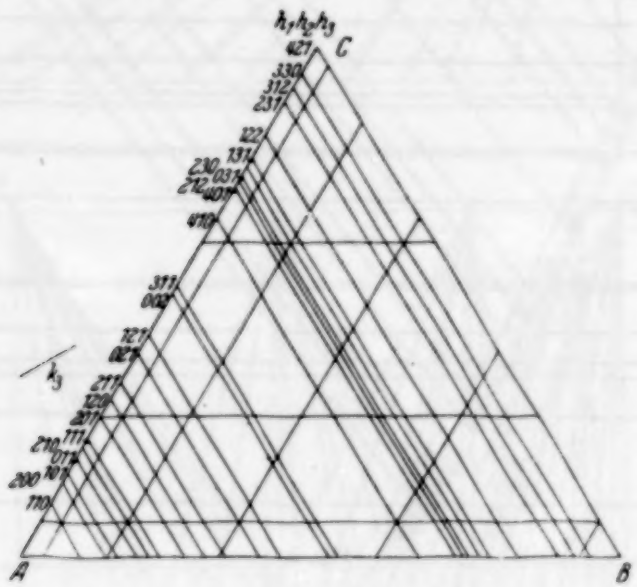


Fig. 3.

Linien in Abständen von dieser Seite gleich $k_3 h_3^2$ gezogen werden, so fallen die Indexpunkte auf die Linien der entsprechenden Interferenzen. Die Geraden $k_1 (h_1^2 + h_2^2)$ und $k_1 (h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2)$ können mit Hilfe der an Hand der Fig. 2 beschriebenen Fädensysteme eingefügt werden. (Die Punktreihen auf den Fäden gelangen dabei selbstverständlich nicht zur Anwendung.) Die richtige Lage ist dadurch kenntlich, daß die Schnittpunkte der Fäden und Interferenzlinien, welche die Indizes angeben, in Abständen von der Seite AB liegen, die sich wie $1^2 : 2^2 : 3^2 : \ldots$ verhalten. Da aber Punktreihen in solchen Abständen nicht besonders auffällig sind, soll weiter unten eine andere Darstellungsweise beschrieben werden, wo die Reihen der Indexpunkte in gleichen Abständen voneinander liegen.

Zum Aufsuchen der quadratischen Form des rhombischen (oder tetragonalen) Systems sind aber diese Dreiecke geeignet. Unter den Inter-

ferenzen kommen oft solche vor, deren Indizes $h_1 h_2 O$ oder $O O h_3$ sind. Wenn daher durch die Schnittpunkte der Interferenzlinien und der Seiten AB und AC Gerade parallel diesen Seiten gezogen werden, so werden ja einige der genannten Geraden $k_1 h_1^2 + k_2 h_2^2$ und $k_3 h_3$ gezogen (Fig. 4). Der Schnittpunkt von zwei solchen Geraden fällt auf eine Interferenzlinie mit den Indizes $h_1 h_2 h_3$, wenn auch diese vorkommt*. Leider entstehen viele Schnittpunkte dreier Geraden durch reinen Zufall. (In der Fig. 4 sind von etwa 19 Schnittpunkten nur vier echt.) Mit Hilfe dieser Punkte kann man daher nur schwer ans Ziel gelangen. Es soll darum gezeigt werden,

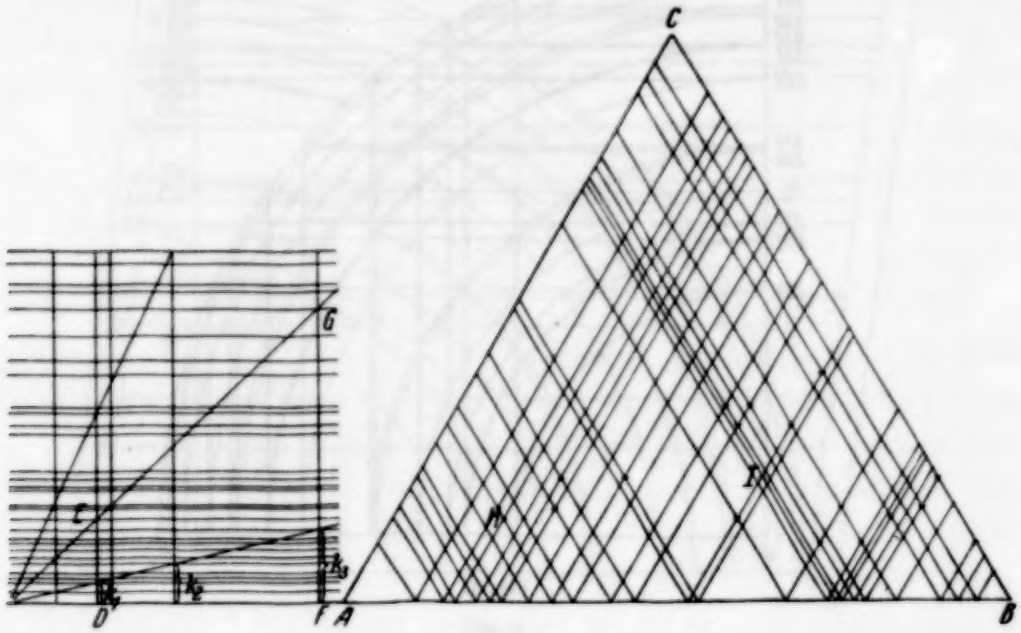


Fig. 4.

wie man die Konstanten mit Hilfe der Interferenzen finden kann, die einen Index gleich Null haben. In der Fig. 4 sind parallel der Seite AC Gerade gezogen, von denen mehrere den Ausdrücken $k_1 h_1^2 + k_2 h_2^2$, $k_1 h_1^2 + k_3 h_3^2$ oder $k_2 h_2^2 + k_3 h_3^2$ entsprechen. Diese bilden mit Interferenzlinien Reihen von Schnittpunkten in den Abständen $k_3 h_3^2$, $k_2 h_2^2$ und $k_1 h_1^2$ von der Seite AB. Links in der Figur sind Gerade gezogen, deren Verlängerungen nach rechts durch Reihen von Schnittpunkten gehen. Um einen Überblick darüber zu bekommen, welche von diesen Geraden sich in Abständen proportional 1^2, 2^2, 3^2 ... befinden, sind schräge Gerade so

* Von diesen Geraden braucht man nur die zu AC parallelen zu ziehen. Es ist zweckmäßig, sie mit Bleistift zu ziehen, um sie später ausstreichen zu können. Von den zu AB parallelen Linien genügt es, nur die genannten Schnittpunkte kenntlich zu machen.

gezogen, daß die Tangenten ihrer Neigungswinkel sich wie $1^2 : 2^2 : 3^2$ verhalten. Wie ersichtlich, hat man in dem hier vorliegenden Beispiel unter fünf Gruppen von Geraden zu wählen. Da die Strecke DE gleich dem Abstand des Punktes H von der Seite AB und FG gleich dem Abstand des Punktes J von AC ist, so ist anzunehmen, daß die DE und FG entsprechenden Konstanten die Gitterkonstanten sind. Nun soll das Linien-

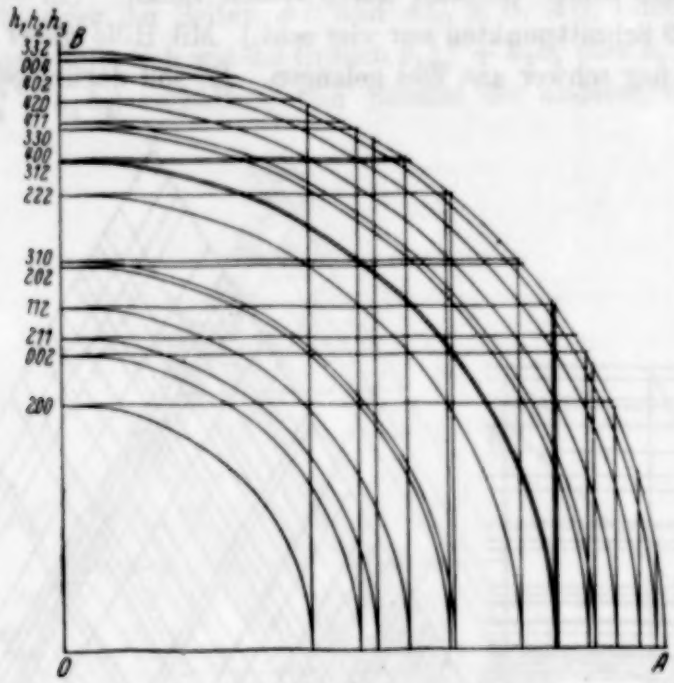


Fig. 5.

netz versuchsweise über die Dreiecke gezeichnet werden, worauf man die dritte Konstante leicht findet.

4. Die quadratischen Formen des hexagonalen, tetragonalen und rhombischen Systems können in folgender Weise geschrieben werden:

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = (\sqrt{k_1(h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2)})^2 + (\sqrt{k_3}\cdot h_3)^2;$$

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = (\sqrt{k_1(h_1^2 + h_2^2)})^2 + (\sqrt{k_3}\cdot h_3)^2;$$

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = (\sqrt{k_1 h_1^2 + k_2 h_2^2})^2 + (\sqrt{k_3}\cdot h_3)^2.$$

Geometrisch kann also $\sin\vartheta/2$ als die Hypotenuse eines rechteckigen Dreiecks gedeutet werden. Man kann daher den Gittern der genannten Systeme folgende graphische Darstellung geben.

In Fig. 5 sind um O als Mittelpunkt Kreise gezogen, deren Radien den $\sin \vartheta/2$-Werten proportional sind. Werden nun parallel einer der Senkrechten OA und OB, z. B. OA, Gerade in Abständen von dieser Linie $= \sqrt{k_1 (h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2)}$ oder $= \sqrt{k_1 (h_1^2 + h_2^2)}$ oder $= \sqrt{k_1 h_1^2 + k_2 h_2^2}$ und parallel der anderen OB in Abständen $= \sqrt{k_3} \cdot h_3$ gezogen, so fällt der Schnittpunkt zweier solcher Geraden auf einen Kreis, wenn die Geraden

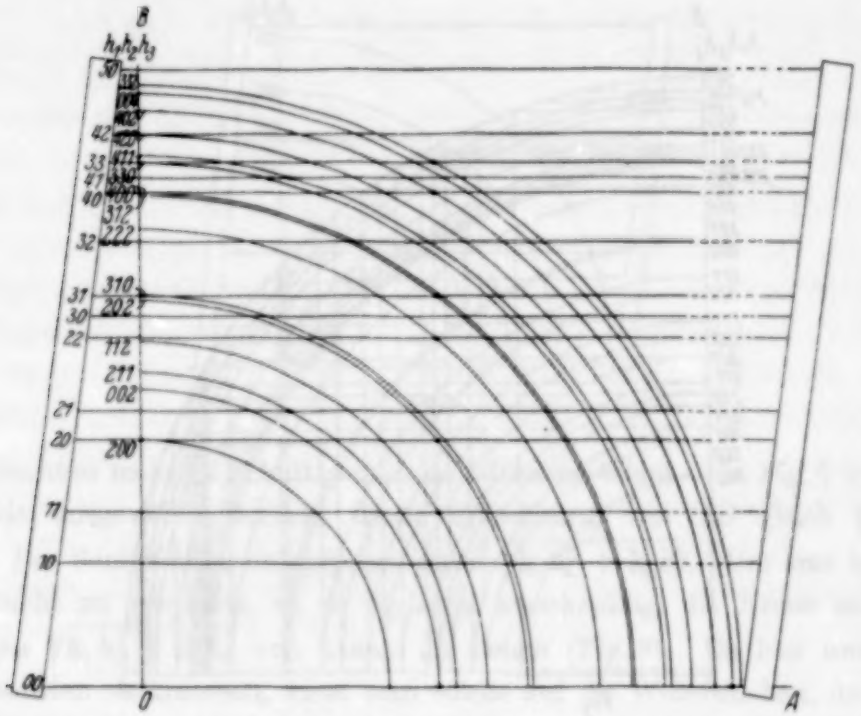


Fig. 6.

die Indizes $h_1 h_2 O$ und $OO h_3$ angeben und der Kreis den Indizes $h_1 h_2 h_3$ entspricht.

Kommen Interferenzen mit den Indizes $h_1 h_2 O$ oder $OO h_3$ vor, so gehen die entsprechenden Geraden durch die Schnittpunkte der Achsen OA und OB mit den Kreisen. Da man aber nicht weiß, welche Interferenzen solche Indizes haben, sollen Senkrechte durch alle die genannten Schnittpunkte gezogen werden (Fig. 5). Wenn nun eine dieser Geraden mit verhältnismäßig vielen Senkrechten Schnittpunkte auf Kreisen bildet, so ist versuchsweise anzunehmen, daß diese Geraden die Indizes $h_1 h_2 O$ einerseits- und $OO h_3$ andererseits haben. Durch Division der $\sin^2 \vartheta/2$ durch die Zahlen $h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2$ oder $h_1^2 + h_2^2$ oder h_3^2 wiederholt sich daher mehrmals ein und derselbe Quotient, k_1 oder k_3, wenn das Gitter hexagonale oder tetragonale Symmetrie hat.

Die zu OA parallelen, h_1 und h_2 wiedergebenden Linien können mittels paralleler, zwischen zwei Linealen gespannten Fäden dargestellt werden (Fig. 6). Die Fäden sind an den Linealen in Entfernungen von einem Punkte OO befestigt, die den Größen $\sqrt{k_1 (h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2)}$ oder $\sqrt{k_1 (h_1^2 + h_2^2)}$ proportional sind. Beim Suchen sollen die Lineale so gelegt werden, daß die Punkte OO auf die Gerade OA fallen, und die Winkel der Lineale mit

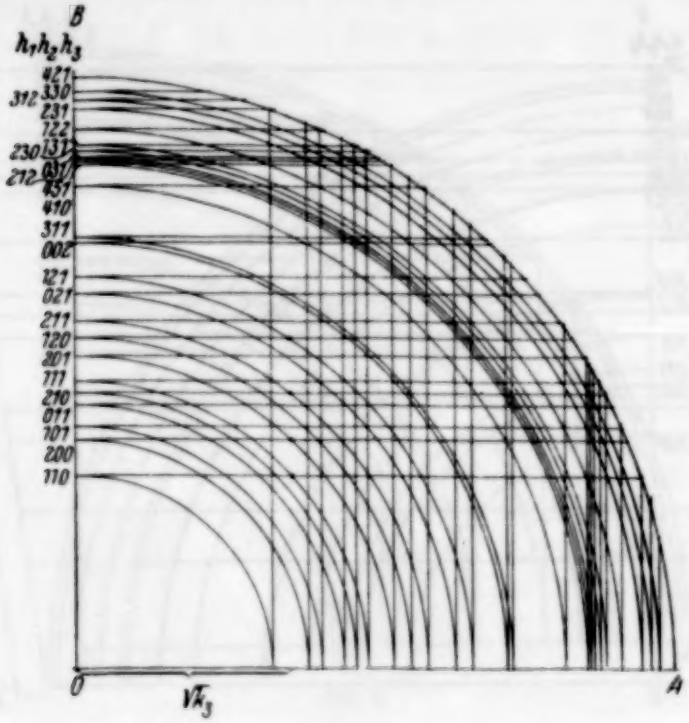


Fig. 7.

OA sollen variiert werden, bis die Kreise und Fäden Schnittpunkte auf Geraden bilden, deren Abstände von OB gleich $\sqrt{k_3} \cdot h_3$ sind.

Das Einspannen der Fäden kann man sich erleichtern, wenn man berücksichtigt, daß eine Reihe von Indexpunkten auf die Achse OB fällt und daß unter den zu OA (Fig. 5 und 7) parallelen Reihen von Schnittpunkten der Kreise und Geraden im Gebiet zwischen OA und der ersten Interferenzlinie eine oft einen Abstand von OA gleich $\sqrt{k}$ hat. Man soll das Fadensystem versuchsweise so einfügen, daß der erste Faden auf eine solche Punktreihe fällt und mehrere Koinzidenzen auf OB entstehen, und jedesmal untersuchen, ob die Fäden und Kreise Schnittpunkte in Entfernungen von OB bilden, die sich wie $1:2:3:\ldots$ verhalten.

Um die quadratische Form eines rhombischen Gitters zu suchen, wählt man wiederum eine zu OA oder OB, z. B. OB (Fig. 7) parallele Ge-

rade aus, die durch mehrere Schnittpunkte der Senkrechten und Kreise gekennzeichnet ist. Diese Gerade braucht nicht notwendigerweise einer in den Pulverphotogrammen vorkommenden Reflexionslinie zu entsprechen. Durch wiederholte Divisionen findet man wie oben eine Konstante, z. B. k_3, wenn die ausgewählte Gerade $\sqrt{k_1 h_1^2 + k_2 h_2^2}$ entspricht. Um k_1 und k_2 zu finden, wählt man nun eine, $\sqrt{k_3} \cdot h_3$ entsprechende Gerade aus, die mit

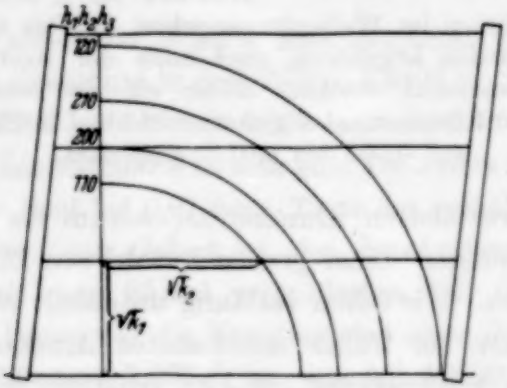


Fig. 8.

Senkrechten mehrere Schnittpunkte auf Kreisen bildet. (In Fig. 7 ist eine Gerade ausgewählt worden, deren Entfernung von OB gleich $\sqrt{k_3} \cdot 1$ ist.) Die Senkrechten entsprechen dann $\sqrt{k_1 h_1^2 + k_2 h_2^2}$. Um eine bessere Übersicht zu gewinnen, ist es vielleicht zweckmäßig, die Kreise mit den Radien $\sqrt{k_1 h_1^2 + k_2 h_2^2}$ von neuem zu ziehen (Fig. 8). Da hier nur zwei Konstanten vorkommen, kann man solche auf die Weise suchen, die oben an Hand der Fig. 6 beschrieben wurde. Nur müssen dann die Fäden gleichen Abstand voneinander haben.

Schließlich erlaube ich mir, Herrn Prof. Dr. A. Westgren, der mir bei der Ausgestaltung dieser Methoden mit seiner großen Erfahrung beigestanden hat, meinen wärmsten Dank auszusprechen. Auch Herrn Privatdozent Dr. G. Hägg danke ich sehr für wertvolle Ratschläge.

Stockholm, Institut für allgem. und anorgan. Chemie der Universität, März 1931.

Wellenlängennormalen im extrem ultravioletten Aluminiumspektrum.

Von **Jonas Söderqvist** und **Bengt Edlén** in Upsala.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 22. März 1931.)

Etwa 50 Aluminiumlinien im Wellenlängengebiet 312 bis 68 Å, die Al IV und höheren Ionisationsstufen angehören, sind nach der Koinzidenzmethode aus hohen Ordnungen bestimmt worden, wobei elf der intensivsten Linien in direktem Anschluß an Eisennormalen gemessen sind. Die Fehlergrenzen werden auf 0,003 bis 0,01 Å geschätzt.

Im extrem ultravioletten Aluminiumspektrum bis etwa λ 500 liegen frühere genaue Messungen* einer großen Anzahl von Linien vor, die Al II und Al III zugehören. Wie schon vorläufig mitgeteilt ist**, wird mit dem neuen Vakuumfunken ein früher unbekanntes Aluminiumspektrum von wesentlich kürzeren Wellenlängen bis λ 48 erhalten, das dem Al IV und höheren Funkenspektren zugeschrieben werden muß. Da dies Spektrum viele äußerst intensive Linien und Liniengruppen enthält, die genau bestimmt werden können und oft in anderen Spektren als Verunreinigung von den Elektroden erscheinen, dürfte die hier mitgeteilte Tabelle von präzisionsgemessenen Linien wesentlich dazu beitragen können, dem Bedürfnis von Normalen im Gebiet der kürzesten Wellenlängen abzuhelfen.

Die experimentellen Anordnungen waren hauptsächlich dieselben, die früher beschrieben sind***, aber so abgeändert, daß das Wellenlängengebiet bis ins Sichtbare aufgenommen und das Spektrum des Eisenbogens auf die Spektrogramme mit aufgenommen werden kann.

Zum Vakuumfunken wird eine Hochspannungsanlage mit Ölumformer, Ventilrohr und drei parallelgeschalteten Ölkondensatoren mit insgesamt 0,27 μF verwendet. Bei gutem Vakuum steigt die Spannung bis auf mehr als 70000 Volt, ehe der Funke die 1 bis 2 mm lange Funkenstrecke überspringt. Die Elektroden, die aus 6 mm dicken Aluminiumstäben bestehen, werden von dem Funken stark deformiert und müssen gewöhnlich nach jeder Exposition ausgetauscht werden. Mit einem Funken pro Sekunde wird ein gut exponiertes Spektrogramm in einer halben Stunde erhalten.

---

* I. S. Bowen u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **27**, 144, 1926; I. S. Bowen u. B. Ingram, ebenda **28**, 444, 1926; E. Ekefors, ZS. f. Phys. **51**, 471, 1928.

** B. Edlén u. A. Ericson, C. R. **190**, 116, 173, 1930; E. Ekefors, Phys. ZS. **31**, 737, 1930.

*** A. Ericson u. B. Edlén, ZS. f. Phys. **59**, 656, 1930.

Das Spektrum wurde mit dem früher benutzten 1 m-Metallgitter aufgenommen, das jetzt in einen neuen Spektrographen bei 5,4° Glanzwinkel aufgestellt worden ist. Mit besonderer Rücksicht auf Präzisionsmessungen in hohen Ordnungen ist der Spektrograph mit einem das ganze Gebiet von 0 bis 7000 Å umfassenden Plattenhalter konstruiert. Die Dispersion ist bei 100 Å 2,4, bei 1000 Å 6,0 und bei 3000 Å 9,9 Å/mm. Der Abstand 100 bis 3000 Å ist 460 mm.

Um mit unverminderter Schärfe eine möglichst große Intensität zu erhalten, wurde das Spektrum in drei Teilen, λ 4500 bis 2000 mit der Spaltweite 0,012 mm, λ 2000 bis 550 mit 0,006 mm und $\lambda < 550$ mit 0,002 mm, aufgenommen. Die Linienschärfe ist sehr gut. Die Breite von monochromatischen Spektrallinien liegt bei 0,01 mm. Trotz der verhältnismäßig geringen Dispersion im langwelligen Gebiet ist also das Auflösungsvermögen ganz erheblich. Wie aus dem 25mal vergrößerten Teil des Eisenspektrums (Fig. 2) hervorgeht, lassen sich die Komponenten einer Dublette leicht unterscheiden, wo die Differenz 0,235 Å ist, was bei λ 3220 einem Auflösungsvermögen von 13700 entspricht. Der theoretische Wert, die gesamte Anzahl von Gitterstrichen, ist 28550.

Das Eisenspektrum wird als Referenzspektrum im Gebiete 4500 bis 2300 Å verwendet. Zu diesem Zwecke wird ein gewöhnlicher in der Luft aufgestellter Eisenlichtbogen mittels einer Quarzlinse durch ein Quarzfenster der Funkenkammer auf die Spektrographspalte abgebildet. Während das Eisenspektrum aufgenommen wurde, war die Hochspannung ausgeschaltet und die Elektrodenspitzen etwas seitwärts gedreht. Mit einer von außen betätigten Blende wird ein Teil des Funkenspektrums abgeschirmt, der also ohne Eisenlinien erscheint (Fig. 1). Um die Wirkung eventueller Temperaturvariationen zu vermindern, wurde das Eisenspektrum erst dann aufgebracht, wenn die halbe Belichtungszeit des Funkenspektrums verflossen war.

Die Platten wurden in einem Hilgerschen Komparator mit einer 15 cm-Schraube gemessen. Danach wurden sämtliche Wellenlängen mit Hilfe einer Interpolationsformel berechnet, die so gute Werte gibt, daß die aus den Standardlinien erhaltenen Korrektionen selten $\pm$ 0,1 Å überschreiten. Bis λ 2300 wurden die in Kaysers Handbuch* gegebenen Eisenlinien nach Reduktion auf das Vakuum und unterhalb dieser Grenze noch nicht publizierte Wellenlängen von C, O und Al, die mit dem bei vorliegender Arbeit benutzten Spektrographen bestimmt worden sind,

* H. Kayser u. H. Konen, Handb. d. Spektroskopie, Bd. VII, 1924.

als Normalen verwendet. Die von den Standardlinien und den Korrektionskurven herrührende Unsicherheit dürfte weniger als 0,02 Å sein.

Tabelle 1.

J	λ	ν	Ordnung
3	312,241	320 265	2, 3, 5, 8
3	310,908	321 639	2, 3, 5, 8
2	309,852	322 735	2, 3, 8
4	309,596	323 002	2, 3, 8
3	308,560	324 086	2, 3, 5, 8
3	307,248	325 470	2, 3, 5, 8
7	281,397	355 370	6—12
8	278,699	358 810	9 –14
5	243,760	410 240	9—14
7	161,686	618 483	9--15
8	160,073	624 715	9—17
2	131,445	760 774	6, 10, 11
3	130,999	763 365	5—13
4	130,845	764 263	6—15
3	130,402	766 859	6—13
5	129,729	770 838	5—15
3	126,063	793 254	6—12
4	125,527	796 641	7—14
2	118,987	840 428	2, 3, 4
2	118,500	843 882	2, 3, 4
2	116,920	855 286	2, 3, 4, 6
2	116,458	858 679	2, 3, 4
2	108,708	919 895	2, 3, 4, 6
4	108,463	921 973	2, 3, 4, 6
4	108,391	922 586	2, 3, 4, 6, 8
4	108,114	924 950	2, 3, 4, 6, 11
3	108,059	925 420	2, 3, 4, 6, 11
3	108,004	925 892	2, 4, 11
5	107,948	926 372	2, 3, 4, 6, 11
3	107,714	928 384	2, 4, 5, 6, 11
4	107,625	929 152	2, 3, 4, 5, 6
3	104,498	956 956	2, 4
3	104,456	957 341	2, 3, 4
4	104,361	958 212	2, 3, 4, 6, 9, 11
3	104,185	959 831	2, 4, 11
3	104,123	960 403	2, 4, 11
4	104,075	960 846	4
4	104,052	961 058	4
4	103,887	962 584	2, 3, 4, 6, 7
4	103,805	963 345	2, 4, 6
3	99,286	1 007 191	2, 3, 4, 6
3	92,624	1 079 634	2, 4
2	90,195	1 108 709	2, 4
2	85,514	1 169 399	2, 3, 4
2	76,570	1 305 995	2, 5
1	75,463	1 325 153	4, 5
1	75,360	1 326 964	4, 5
1	68,376	1 462 501	2, 3

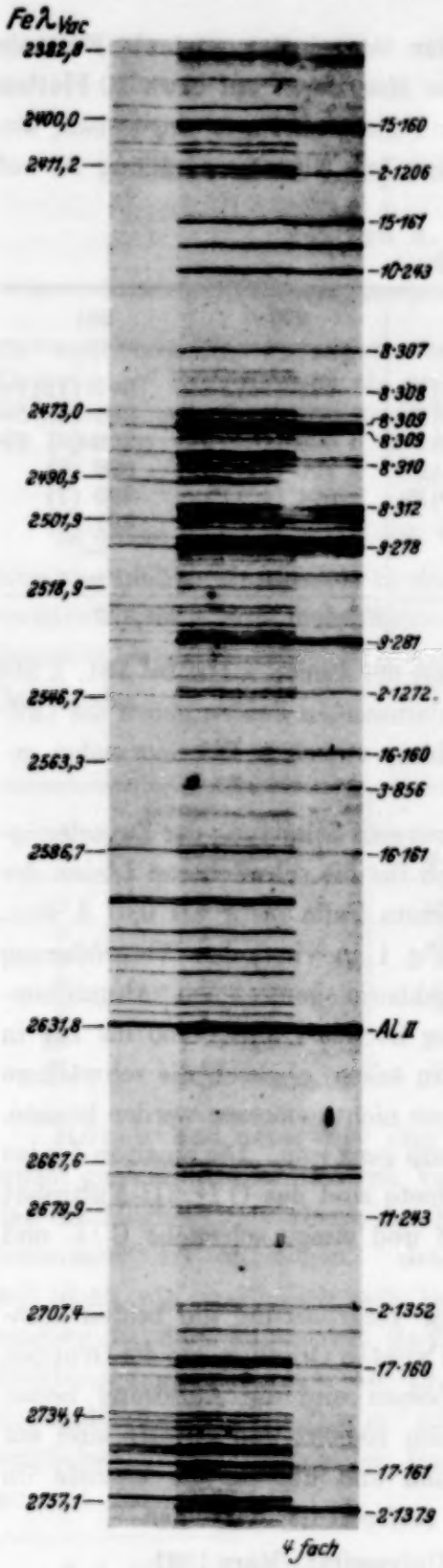


Fig. 1.

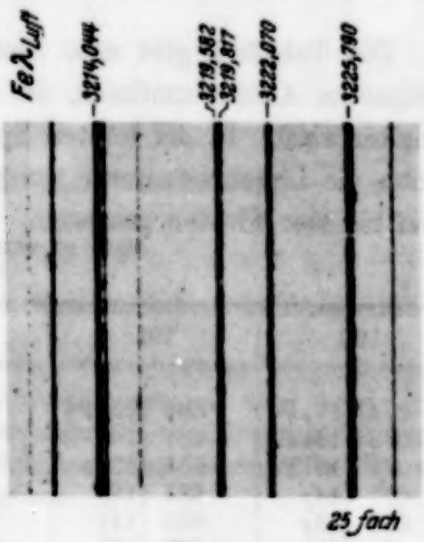


Fig. 2.

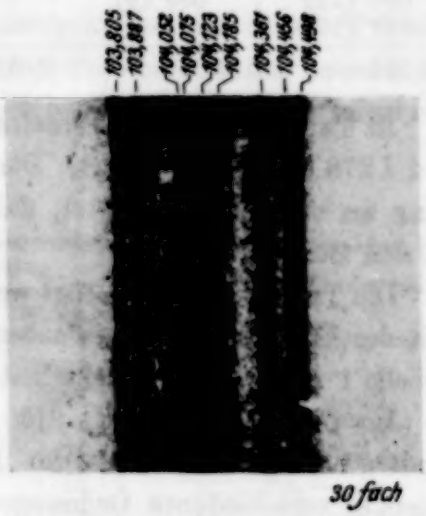


Fig. 3.

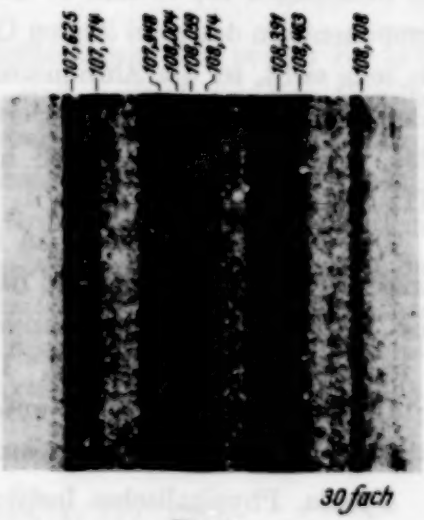


Fig. 4.

Die Tabelle 1 gibt eine Auswahl der intensivsten und als Normale geeigneten Aluminiumlinien, die aus den Messungen auf etwa 10 Platten erhalten sind. In der letzten Spalte sind die Ordnungen angegeben, aus denen die Linien bestimmt worden sind. Jede einzelne Ordnung ist auf zwei bis vier Platten gemessen.

Tabelle 2.

160	161	243	278	281
074 (17) Fe	686 (15) Fe	761 (14) Fe	698 (14) Fe	397 (12) Fe
073 (16) Fe	686 (14)	757 (13) Fe	702 (13) Fe	395 (10) Fe
072 (15) Fe	685 (13)	757 (12) Fe	698 (12) Fe	400 (9) Fe
072 (14)	684 (12)	766 (11) Fe	700 (11) Fe	398 (8)
073 (13)	683 (11)	762 (10) Fe	694 (10) Fe	393 (7)
074 (12)	686 (10)	760 (9)	699 (9) Fe	397 (6)
070 (11)	689 (9)	—	—	—
073 (10)	—	—	—	—
160,073	161,686	243,760	278,699	281,397

In Tabelle 2 sind die Einzelmessungen der Linien λ 160 bis 161, λ 243 und λ 278 bis 281 angeführt. Die eingeklammerten Zahlen geben die Ordnung an und „Fe" bedeutet, daß die Linie zwischen Eisennormalen gemessen ist.

Die Tabelle ist hinzugefügt worden, um eine Schätzung der Zuverlässigkeit der Wellenlängen zu erlauben. Auch für die schwächeren Linien der Tabelle 1 dürfte die Unsicherheit in keinem Falle mehr als 0,01 Å sein.

Im Gebiete λ 2400 bis 2750, das Fig. 1 in vierfacher Vergrößerung wiedergibt, erscheinen die im Eisenspektrum gemessenen Aluminiumlinien in verschiedenen Ordnungen. Hier ist das Dublett 160 bis 161 in den Ordnungen 15, 16 und 17 deutlich zu sehen, obgleich die schwächere Komponente in den zwei letzten Ordnungen nicht gemessen werden konnte. Wie man sieht, ist das Aluminiumspektrum ganz rein. Die einzigen Linien anderer Elemente im reproduzierten Gebiete sind das O II, III-Multiplett λ 834, das N V-Dublett λ 1238 bis 1242 und einige schwache C II- und C III-Linien.

Die Fig. 3 und 4 zeigen in 30facher Vergrößerung die beiden komplizierten Multipletts λ 104 und 108 in der vierten Ordnung, wo die Gruppen ohne Beimengung fremder Linien erscheinen und die Auflösung besser als in anderen Ordnungen ist. Die Linien 104,052 und 104,075 sind auf der Originalplatte leicht zu unterscheiden und dürften die kleinste im extremen Ultraviolett bisher gemessene Aufspaltung darstellen.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, März 1931.

Über den Ursprung der Koronalinien.

Von **Egil A. Hylleraas** in Oslo.

(Eingegangen am 29. März 1931.)

Es wird versucht, zu zeigen, daß die von Rosenthal vorgeschlagene Deutung der Koronalinien, als eines Heliumspektrums mit zwei angeregten Elektronen, aus theoretischen Gründen abzulehnen ist. Dagegen scheinen die Versuche von Hopfield den ersten Schlüssel zur Lösung des Koronarätsels zu geben.

In einem Aufsatz in der ZS. f. Astrophysik macht Rosenthal* auf eine augenfällige Parallelität in dem Koronaspektrum und in dem Triplettspektrum des Heliums aufmerksam. Diese Parallelität, die sowohl die Intensitäten als die Wellenlängen der Linien betrifft, geht aus der folgenden Tabelle hervor.

Tabelle 1.

Korona		Helium		Spektr. Symbol nach Paschen
Int.	Wellenlänge	Int.	Wellenlänge	
20	3387,96	10	3888,65	$2s - 3p_1$
8	3454,13	4	3964,73	$2S - 4P$
9	3600,97	5	4026,19	$2p_1 - 5d$
8	3986,88	6	4471,48	$2p_1 - 4d$
8	4231,2	3	4713,14	$2p_1 - 4s$
20	5303,12	10	5875,62	$2p_1 - 3d$
6	6374	5	7065,20	$2p_1 - 3s$

Rosenthal unterwirft nun die Wellenlängen der beiden Spektren einem genaueren quantitativen Vergleich und kommt zu dem Resultat, daß die Möglichkeit vorliegt, das Koronaspektrum als ein Heliumspektrum besonderer Art anzusehen. Genauer ausgedrückt: Das eine Elektron soll nicht wie gewöhnlich sich in dem Grundzustand, dem $1s$-Zustand, sondern in dem angeregten $2s$-Zustand befinden, während das andere Elektron wie gewöhnlich als „Leuchtelektron" zwischen verschiedenen Zuständen „springt". Das so erzeugte Spektrum muß ganz allgemein, verglichen mit dem normalen Heliumspektrum, gegen Violett verschoben sein.

---

* A. H. Rosenthal, ZS. f. Astrophys. **1**, 115, 1930.

Grotrian*, der in einer kurzen Mitteilung in Naturwissenschaften über die Hypothese von Rosenthal berichtet, nennt sie „den ersten Versuch zur Deutung der Koronalinien, der eine ernsthafte Prüfung verdient", und deutet weiter zwei Prüfungsmöglichkeiten an, eine experimentelle und eine theoretische. Der absolute Beweis für die Richtigkeit der Theorie würde ja erbracht sein, wenn es gelänge, die Koronalinien durch Entladungen in reinem Heliumgas zu erzeugen. Die zweite Prüfungsmöglichkeit bestünde in einer möglichst genauen wellenmechanischen Berechnung der Terme des hypothetischen Heliumspektrums.

Wegen des unzweifelhaft außerordentlich großen Interesses der hier aufgeworfenen Fragen hat Verfasser versucht, einige Schritte in der letzten Richtung zu machen. Es ergab sich aber sogleich, daß das vorliegende Problem viel schwieriger ist, als das Problem des gewöhnlichen Heliumspektrums. Bekanntlich läßt sich ja die Auffindung eines Eigenwertes auf ein Minimumproblem zurückführen, wobei die Eigenfunktion orthogonal sein soll zu sämtlichen Eigenfunktionen der tieferen Zustände. Von solchen Zuständen gibt es aber in diesem Falle unendlich viele, nämlich sämtliche Zustände des gewöhnlichen Heliums, wobei also das eine Elektron sich immer im Grundzustande befindet. Von exakten Berechnungen, wie denjenigen, die ich bei einigen der tiefsten Terme von Helium durchgeführt habe, kann daher nicht die Rede sein, wenn nicht ganz besondere Methoden ersonnen werden. Man ist daher auf die ungenaueren Methoden der gewöhnlichen Störungsrechnung angewiesen. Eine zweite Schwierigkeit theoretischer Art ist diejenige, daß, wellenmechanisch gesprochen, das hier zu betrachtende Eigenwertspektrum ins Gebiet des kontinuierlichen Spektrums des gewöhnlichen Heliums fällt, oder anders ausgedrückt, die doppelt angeregten Zustände können spontan in ein gewöhnliches Heliumion und ein wegfliegendes Elektron übergehen.

Wie wir sehen, gehen die experimentellen Schwierigkeiten bei der Herstellung des hypothetischen Spektrums und die Schwierigkeiten bei der theoretischen Berechnung desselben gewissermaßen Hand in Hand. Trotzdem habe ich versucht, einige einfache Störungsrechnungen anzustellen, und zwar sowohl für den Fall kleiner als sehr hoher Quantenzahlen des Leuchtelektrons. Aus diesen scheint erstens hervorzugehen, *daß die Terme sich in ähnlicher Weise wie die gewöhnlichen Heliumterme darstellen lassen, mit angenähert konstanter Rydbergkorrektion der Haupt-*

* W. Grotrian, Naturwissenschaften **19**, 47, 1931.

quantenzahlen innerhalb jeder Termserie. Zweitens ergibt sich, daß eine quantitative Stütze für die Rosenthalsche Hypothese, jedenfalls bei der gegebenen speziellen Deutung, höchstwahrscheinlich nicht zu finden ist.

Ich glaube, daß sowohl die Rechnungen als auch die speziellen Resultate, die ja ziemlich ungenau sind, hier nur wenig Interesse haben, welches ja auch aus den weiteren Überlegungen hervorgehen wird. Ich will nämlich versuchen, zu zeigen, daß schon eine genauere Analyse der Koronalinien zu dem Schluß führen muß, daß eine wirkliche Analogie mit dem Heliumspektrum nicht vorhanden ist.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, gibt es drei Linien, die zu derselben Serie $2p_1 - nd$ gehören sollen, und auf die wir in erster Linie unsere Aufmerksamkeit zu lenken haben. Gehören nun diese drei Linien wirklich zu einer Serie? Wenn dies der Fall ist, muß der Laufterm in vernünftiger Weise durch eine Rydberg-Ritzsche Formel darstellbar sein. Nun genügen drei Wellenlängenangaben, um den gemeinsamen Endterm und zwei Konstanten in der Rydberg-Ritzschen Formel des Laufterms zu bestimmen. Daß eine solche Bestimmung wirklich hinreichend genau ist, zeigen die folgenden Berechnungen der Terme bei Helium, die mit Hilfe der drei ersten Linien der Serien

$$2p - ns, \quad 2s - np, \quad 2p - nd$$

durchgeführt sind. Man findet der Reihe nach, wenn man die Termwerte in $R_{He}h$-Einheiten ausdrückt,

$$2p = 0{,}266\,36, \quad ns = \frac{1}{(n - 0{,}2956 - 0{,}0572/n^2)^2},$$

$$2s = 0{,}350\,46, \quad np = \frac{1}{(n - 0{,}0689 + 0{,}0264/n^2)^2},$$

$$2p = 0{,}266\,41, \quad nd = \frac{1}{(n - 0{,}0031 + 0{,}0053/n^2)^2},$$

während man aus den genaueren Termwertangaben, die ja aus einer großen Menge von Spektrallinien hergeleitet sind, die nur wenig verschiedenen Formeln findet:

$$2p = 0{,}266\,35, \quad ns = \frac{1}{(n - 0{,}2963 - 0{,}0522/n^2)^2},$$

$$2s = 0{,}350\,47, \quad np = \frac{1}{(n - 0{,}0688 + 0{,}0260/n^2)^2},$$

$$2p = 0{,}266\,35, \quad nd = \frac{1}{(n - 0{,}0029 + 0{,}0063/n^2)^2}.$$

Wie man hieraus ersieht, ändert sich die Rydbergkorrektion selbst bei den s-Termen nur um etwa eine Einheit in der zweiten Dezimale, bei den p- und d-Termen noch weniger, welches in völliger Übereinstimmung mit den Ergebnissen* der Theorie ist. Wir würden etwas Ähnliches auch für das hypothetische Heliumspektrum erwarten, wenn nicht etwa bestimmte theoretische Gründe dagegen sprächen, und das scheint, nach den einfachen Störungsrechnungen zu urteilen, gar nicht der Fall zu sein.

Wenden wir nun aber das obige Verfahren auf die drei Linien der „Koronaserie" $2p - nd$ an, so finden wir

$$2p = 0{,}29445, \quad nd = \frac{1}{(n - 0{,}0545 - 0{,}8100/n^2)^2}.$$

Hieraus ersehen wir zunächst, daß die Rydbergkorrektion von $n = 3$ bis $n = \infty$ sich von $-0{,}1445$ bis $-0{,}0545$ ändert. Schon dies zeigt nach dem früher Gesagten deutlich, daß die drei Linien keiner gemeinsamen Serie angehören können. Weiter entspricht der gefundene $2p$-Term einer Rydbergkorrektion $-0{,}1571$, die also ungefähr der Rydbergkorrektion des $3d$-Terms gleich ist. Da die Rydbergkorrektionen der d-Terme auf jeden Fall bedeutend kleiner sein müssen als die der p-Terme, so folgt daraus weiter, daß jedenfalls die spezielle Deutung nicht die richtige sein kann.

In dieser Weise können wir fortfahren. Betrachten wir z. B. die beiden Linien, die den Übergängen $2p - ns$ entsprechen sollen, so können wir, wenn wir für $2p$ den oben gefundenen Wert nehmen, auch für die s-Terme eine Rydberg-Ritzsche Formel ableiten. Es ergibt sich

$$ns = \frac{1}{(n - 0{,}4622 + 0{,}2812/n^2)^2}.$$

Diese Formel sieht nun an und für sich nicht so schlimm aus, wenn auch die Änderung der Rydbergkorrektion mit der Quantenzahl n auch hier zu groß erscheint. Betrachten wir aber die erste Linie, $\lambda = 3387{,}96$, die nach der Hypothese dem Übergang $2s - 3p$ entsprechen soll, so läßt sich der Term $2s$ in zweierlei Weise berechnen. Aus der obigen Formel erhält man die effektive Quantenzahl $n_{2s} = 1{,}61$. Nehmen wir andererseits an, daß $3p$ ungefähr dieselbe Rydbergkorrektion hat wie $2p$, so erhalten wir die effektive Quantenzahl $n_{2s} = 1{,}73$.

Man könnte hier vielleicht einwenden, daß die Linie $\lambda = 3387{,}96$ auf jeden Fall anders zu deuten wäre, weil der $2s$-Zustand ja nach der

* E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **66**, 453, 1930.

Wellenmechanik überhaupt nicht existiert. Es ist aber von Bedeutung, zu zeigen, daß eine Analogie mit dem Heliumspektrum im ganzen nicht vorhanden ist, denn man könnte ja sonst geneigt sein, nach anderen ähnlichen Erklärungsmöglichkeiten, etwa höheren Spektren des Lithiums u. dgl., zu suchen.

Wir können nach den obigen Erörterungen wohl mit Sicherheit feststellen, nicht nur, daß die spezielle Hypothese Rosenthals zur Deutung der Koronalinien abzulehnen ist, sondern auch, daß in dem Koronaspektrum eine Analogie mit dem Heliumspektrum überhaupt nicht vorhanden ist, und daß also die Ähnlichkeit nur auf Zufall beruht.

Erinnern wir uns an die Aufklärung des Ursprungs der *Nebuliumlinien* und auch an die Deutung der grünen Nordlichtlinie, der sogenannten *„Geokoroniumlinie"*, so wird es nicht wundernehmen, wenn auch die *Koronalinien* in einer ganz ähnlichen Richtung ihre Erklärung finden sollten. Und gerade jetzt scheint der erste Schlüssel zu einer solchen Lösung des Koronarätsels in einer kürzlich erschienenen Arbeit von Hopfield* gegeben zu sein. Es ist ihm nämlich gelungen, zum erstenmal zwei Nebuliumlinien im Laboratorium zu erzeugen, und zwar durch Entladung im Sauerstoffgas. *Gleichzeitig tritt eine starke dritte Linie auf, die innerhalb der Genauigkeitsgrenzen mit der langwelligsten Koronalinie $\lambda = 6374{,}2$ übereinstimmt.* Es fehlt nun nur eine ein wenig genauere Messung der Wellenlänge dieser Koronalinie, um die absolute Identität feststellen zu können.

Oslo, Fysisk Institutt, März 1931.

---

* J. J. Hopfield, Phys. Rev. 37, 160, 1931.

Über die elektromotorische Gegenkraft im Quecksilberlichtbogen*.

Von **H. v. Dziewulski** in Warschau.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 1. April 1931.)

Es ist zum erstenmal die elektromotorische Gegenkraft im Lichtbogen mit Quecksilberelektroden gemessen und die Abhängigkeit derselben von Quecksilberdampfdruck, Stromstärke und Spannung untersucht worden.

Die Widerstandsmessungen des Lichtbogens bei Gleichstrom, welche von Duddell**, Hagenbach und Percy*** und von Hagenbach und Wehrli**** mittels eines überlagerten Hochfrequenzstromes ausgeführt worden sind, haben mit genügender Beweiskraft erwiesen, daß der auf diese Weise gemessene Widerstand der wahre Ohmsche Widerstand W_0 des Lichtbogens ist. Die genannten Untersuchungen haben festgestellt, daß sich bei einer 10^5 Perioden/Sek. übersteigenden Frequenz des Meßstromes und einer Stromstärke bis zu 0,13 Amp. kein bemerkbarer Einfluß des Hochfrequenzstromes auf das Verhalten des Lichtbogens zeigt, die Kurve des Meßstromes keine Deformation erleidet und der gemessene Widerstand einen konstanten, von der Frequenz und der Stromstärke innerhalb der angegebenen Grenzen unabhängigen Wert hat. Die Differenz zwischen der direkt gemessenen Elektrodenspannung V und dem Produkt aus der Stromstärke J des Gleichstromes und dem Bogenwiderstand W_0 wird als elektromotorische Gegenkraft (EGK) des Lichtbogens bezeichnet:

$$E = V - JW_0. \tag{1}$$

Die von Duddell für verschiedene Arten von Bögen mit Kohleelektroden erzielten Meßergebnisse sind hernach durch die Messungen von Hagenbach und seinen Mitarbeitern† geprüft worden. Außerdem haben Hagenbach und Wehrli†† die EGK in einer Amalgamlampe gemessen und gefunden, daß sie für den aufsteigenden Ast der Charakteristik wächst. Für beinahe alle untersuchten Lichtbögen weist die EGK

---

* Vorgetragen am 26. September 1930 in der Polnischen Physik. Ges. in Posen.

** W. Duddell, Phil. Trans. (A) **203**, 305, 1904; A. Hagenbach, Handb. d. Rad. Bd. IV, S. 102.

*** A. Hagenbach u. R. Percy, Arch. sc. phys. et nat. **4**, 363, 1922.

**** A. Hagenbach u. M. Wehrli, ZS. f. Phys. **20**, 96, 1923; **26**, 23, 1924.

† l. c. S. 111.

†† l. c. S. 100.

einen positiven Wert auf und besteht aus zwei Teilen: einem positiven E_a an der Anode und einem negativen E_k an der Kathode; in der positiven Säule ist die EGK nicht vorhanden, ihr Wert beträgt Null. Die genannten Forscher sind auf Grund ihrer Untersuchungen zu dem Schluß gelangt, daß der Sitz der EGK sich in der Nähe der Elektroden **oder auf der Oberfläche der Elektroden** selbst befindet und haben die Vermutung ausgesprochen, daß die EGK eine Folge von Raumladungen, und zwar positiven an der Kathode und negativen an der Anode, sei. In den genannten Arbeiten ist jedoch die Abhängigkeit der EGK vom Drucke nicht untersucht worden; indessen, falls die EGK durch Raumladungen bedingt wäre, dürfte sich der Einfluß des Druckes auf die Gestaltung derselben in einer Änderung des Wertes der EGK mit einer Änderung des Dampfdruckes geltend machen, während reine Oberflächenvorgänge von dem Drucke entweder gar nicht oder höchstens in geringem Maße abhängen müßten.

Um die Abhängigkeit der EGK des Quecksilberlichtbogens vom Dampfdruck des Quecksilbers zu untersuchen, ist die vorliegende Arbeit unternommen worden, wobei eine Lampe mit symmetrischen Quecksilberelektroden angewendet worden ist.

Meßanordnung und Meßmethode. In dieser Arbeit ist die etwas abgeänderte Duddellsche Methode benutzt worden, wobei die von Hagenbach und Wehrli* angewandten Verbesserungen berücksichtigt worden sind.

Fig. 1 zeigt das Schema der Apparatur.

Der Stromkreis 1 besteht aus der Quarzlampe L, Präzisionsamperemeter A und -voltmeter V und einer Reihe von Regulierwiderständen r und wird von einer Batterie von Akkumulatoren von großer Kapazität (Spannung 230 Volt) gespeist. Der zweite mit einem Lampengenerator 4 induktiv gekoppelte Meßstromkreis 2 enthält ein System von regulierbaren Kondensatoren C, eine Thermosäule T und einen kapazitäts- und induktionslosen regulierbaren Vergleichswiderstand R_n; in diesem Stromkreis kann mittels eines Umschalters S die Lampe L (Schalterstellung S_1) oder der Rheostat R_n (Schalterstellung S_2) eingeschaltet werden. Der Stromkreis 3 verbindet die sekundären Klemmen der Thermosäule T mit einem Galvanometer G, dessen Ausschläge durch Spannungsgefälle auf dem Normalwiderstand r_n kompensiert werden. Der Stromkreis 1 ist von dem Stromkreis 2 durch Drosselspulen L_1, L_1' getrennt.

* l. c., S. 97.

Die in der vorliegenden Untersuchung gebrauchte Lampe L ist vollständig aus Quarz ausgeführt worden. An dem ∩-förmig gebogenen Leuchtrohr L sind an den Elektroden zwei symmetrische Wasserkühler W_1 und W_2 ebenfalls aus Quarz angeschmolzen. Zur Messung des Dampfdruckes dient als Manometer das an der Seite angeschmolzene Steigrohr M von 200 cm Höhe. Der Strom wird durch zwei Invarschliffe E_1 und E_2 zugeleitet. Die beiden Steigröhren S_1 und S_2, ebenfalls aus Quarz, sind mittels starker Gummischläuche mit zwei beweglichen Quecksilberbehältern verbunden und dienen zur Regulierung des Quecksilberniveaus in der Lampe. Während der Messungen wurden die Schläuche durch starke Quetschvorrichtungen

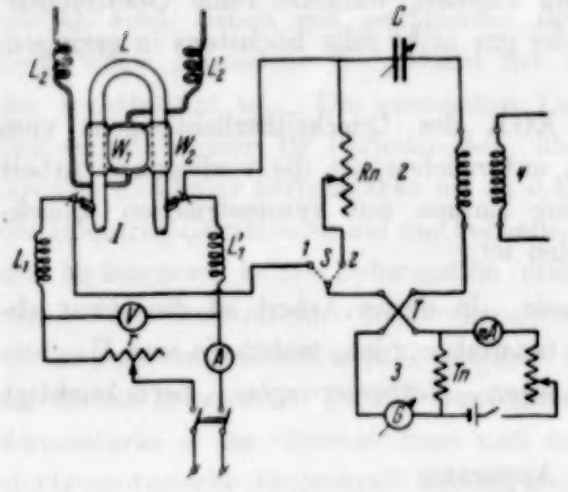


Fig. 1.

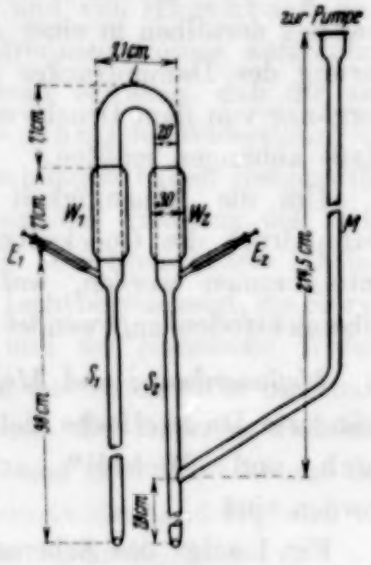


Fig. 2.

abgeschlossen. Das Ganze ist an einem steifen Holzrahmen befestigt und durch einen Schliff mit einem System von Hochvakuumpumpen verbunden. Das Zünden der Lampe geschah stets bei hohem Vakuum von ungefähr 10^{-6} mm Hg. Der Brenner selbst befand sich in einem entsprechend konstruierten, mit rotem Filter versehenen Kasten. Der Wasserstrom in den Kühlern W_1 und W_2 konnte beliebig reguliert werden. Die Zuleitungsröhren für das Kühlwasser waren spiralförmig gewunden und bildeten auf diese Weise zwei Drosselspulen L_2 und L_2' (Fig. 1) zum Abdrosseln des Hochfrequenzstromes gegen die Erde.

Die Messung der EGK geschah auf folgende Weise:

Nachdem die ganze Lampe durch das Rohr M (Fig. 2) sorgfältig evakuiert worden war, wurde das Quecksilberniveau so weit erhöht, daß im Leuchtrohr L die Zündung des Lichtbogens stattfinden konnte. Während

der Einbrennzeit der Lampe wurde das Quecksilberniveau an den Elektroden ständig reguliert, um es auf konstanter, gewünschter Höhe, meist oberhalb der oberen Anschmelzstellen der beiden Kühler W_1 und W_2 zu halten. Nach längerer Einbrennzeit bildete sich in den meisten Fällen ein quasistabiler Zustand aus, bei dem das Quecksilber an den Elektroden sehr langsam, jedoch ununterbrochen von der Anode zur Kathode hinüberdestillierte. Nur in ganz seltenen Fällen war es möglich, einen solchen Ausgleich der Kühlung zu erreichen, daß überhaupt keine Destillation des Quecksilbers von einer Elektrode zur anderen stattfand.

Nach Einbrennen der Lampe wurde der Stand des Quecksilberniveaus an den beiden Elektroden und der Dampfdruck im Manometer M mit Hilfe fest angebrachter Skalen genau abgelesen. Die Elektrodenspannung V des Lichtbogens und seine Stromstärke J wurden mit einem Präzisionsvoltmeter V und Amperemeter A (Fig. 1) gemessen. Nachdem die Stromstärke im Hochfrequenzkreis 1, Schalterstellung S_1, auf einen bestimmten konstanten Wert, mittels des Kondensators C, eingestellt worden war, wurde der Vergleichswiderstand R_n so lange reguliert, bis sich beim Umschalten auf die Schalterstellung S_2 keine Störung der Kompensation im Stromkreis 3 mehr bemerkbar machte. Auf diese Weise war der effektive Widerstand W_0 des Lichtbogens durch den abgelesenen Widerstand R_n gegeben. Alsdann wurde die gesuchte EGK auf Grund der Gleichung (1) berechnet. Die Frequenz des Hochfrequenzstromes betrug bei sämtlichen Messungen stets 10^6 Perioden/Sek. und wurde mittels eines Wellenmessers kontrolliert; die Stromstärke war etwa 10 mA.

Meßergebnisse. Messungen der elektromotorischen Gegenkraft E des Quecksilberlichtbogens, welche bei solchen Zuständen, in denen keine Überführung des Quecksilbers stattfindet, bei verschiedenen Stromstärken und verschiedenen (bis zu 100 mm Hg) Dampfdrucken, je nach der Dauer des Bogens, ausgeführt worden sind, haben erwiesen, daß in diesem Falle die EGK gleich Null ist. Wenn wir also mit Duddell und Hagenbach und Wehrli* annehmen, daß die EGK der Summe der positiven Komponente E_a an der Anode und der negativen E_k an der Kathode gleich ist, bekommen wir:

$$E_a + E_k = 0 \quad \text{oder} \quad E_a = -E_k. \tag{2}$$

Die Ergebnisse der Messungen, welche bei einer Stromstärke von 5,8 Amp., einer Spannung von 31,6 Volt und einem Dampfdruck von 20 mm Hg bei einer Bogenlänge von 15 cm ausgeführt worden sind, sind in der Fig. 3 dargestellt.

* l. c. S. 104.

In diesem Falle bildet sich ein derartiger energetischer Gleichgewichtszustand aus, daß die durch die positive Größe $+E_aJ$ dargestellte, an der Anode verbrauchte Leistung der an der Kathode abgegebenen, durch $-E_kJ$ dargestellten gleich wird. Wenn wir nicht annehmen wollen, daß die Quelle der EGK wesentlich in einem reinen Oberflächenvorgang zu suchen ist, können wir behaupten, daß in diesem Falle die in der Nähe der Elektroden befindlichen, die EGK bedingenden elektrischen Felder, dem Absolutwert nach, gleichwertig sind, ohne jedoch in der Anordnung und Ausdehnung unbedingt identisch zu sein.

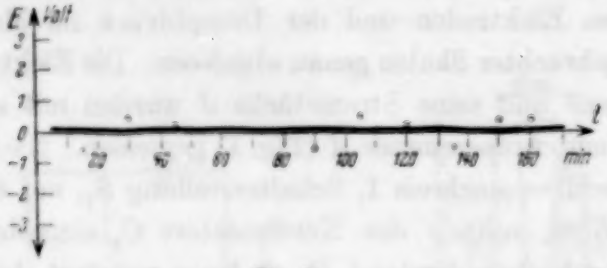


Fig. 3.

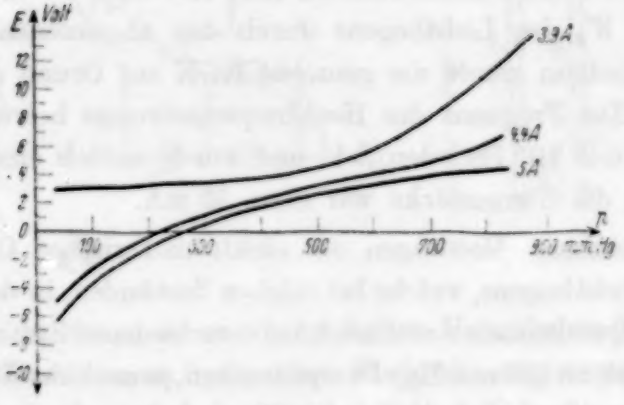


Fig. 4.

Bei quasistationären Zuständen wurde vor allem die Abhängigkeit der EGK von dem Dampfdruck des Quecksilbers im Bogen untersucht. Es hat sich herausgestellt, daß mit der Zunahme des Dampfdruckes des Quecksilbers im Brenner der Spannungsabfall zunimmt. Die Kurve, welche die Abhängigkeit der Stromspannung vom Dampfdruck bei konstanter Stromstärke und Bogenlänge darstellt, hat einen regelmäßigen Verlauf, wie aus Fig. 4 zu ersehen ist. In ihr sind die Ergebnisse für drei verschiedene Stromstärken, und zwar 3,9, 4,4 und 5 Amp. dargestellt. In allen diesen Fällen steigt die EGK mit dem Dampfdruck, und zwar bei

geringeren Stromstärken schneller. Für Dampfdrucke unterhalb 300 mm Hg ergeben die Kurven bei 4,4 und 5 Amp. negative Werte der EGK. Es wäre dies dadurch zu erklären, daß der absolute Wert von E_k an der Kathode größer ist als derjenige von E_a an der Anode. Bei einem Dampfdruck von 900 mm und bei $J = 4$ Amp. und $V = 140$ Volt stieg die EGK bis auf 16 Volt.

Duddell ist zwar in seinen Untersuchungen über den Lichtbogen mit Kohleelektroden zu dem Schluß gelangt, daß die EGK von der Stromstärke unabhängig ist. Wir finden jedoch bereits in der Arbeit von Hagenbach und Wehrli* für eine Amalgamlampe eine Änderung der EGK beim Anwachsen des Stromes; die EGK nimmt bei Stromzunahme für

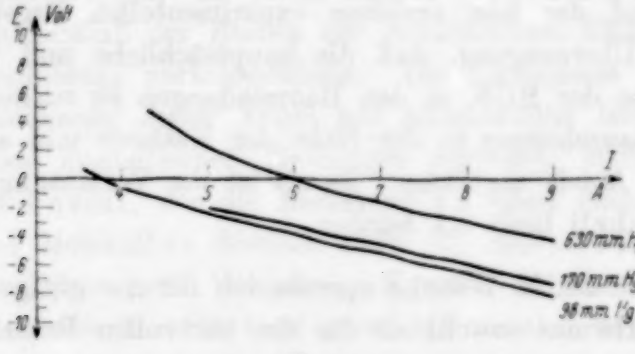


Fig. 5.

den flachen Teil der Charakteristik ab. In der vorliegenden Arbeit ist nun eine deutliche Abnahme der EGK mit der Stromzunahme im Bogen festgestellt worden, wie das aus Fig. 5 zu ersehen ist. Diese Messungen sind bei Dampfdrucken von 630, 170 und 98 mm Hg und bei Stromstärken von 3 bis 9 Amp. ausgeführt worden. Der Dampfdruck wurde durch die Regulierung des Kühlwasserstromes konstant gehalten.

Die Lage der Elektroden blieb bei sämtlichen Messungen die gleiche, so daß die Bogenlänge stets etwa 150 mm betrug. Während des Brennens des Bogens fand eine geringfügige Destillation des Quecksilbers von der Anode zur Kathode statt.

Zusammenfassung.

Es ist zum ersten Male die elektromotorische Gegenkraft im Lichtbogen mit Quecksilberelektroden gemessen und ihre Abhängigkeit von dem Quecksilberdampfdruck des destillierenden Quecksilbers, der Strom-

* l. c. S. 100.

stärke und der Spannung untersucht worden. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

1. In einem stabilen Zustande, wenn kein Destillieren des Quecksilbers an den Elektroden stattfindet, ist die EGK des Lichtbogens nahezu gleich Null.

2. In einem quasistabilen Zustande, bei einem schwachen Hinüberdestillieren des Quecksilbers von der Anode zur Kathode:

a) wächst die EGK bei steigendem Dampfdruck, und zwar um so mehr, als die Stromstärke im Bogen geringer ist;

b) nimmt schwach ab, wenn die Stromstärke bei konstantem Dampfdruck wächst, und sinkt bei größeren Stromstärken sogar bis zu negativen Werten herab.

Auf Grund der hier erzielten experimentellen Ergebnisse gelangt man zu der Überzeugung, daß die hauptsächliche und wahrscheinlich einzige Ursache der EGK in den Raumladungen zu suchen ist, die sich als positive Raumladung in der Nähe der Kathode und als negative in der Nähe der Anode ausbilden. Damit ist die Vermutung von Hagenbach und Wehrli bestätigt worden.

Herrn Prof. Dr. M. Wolfke spreche ich für das gütige Zuweisen des vorliegenden Themas sowohl als für die wertvollen Ratschläge und die Unterstützung, welche er mir während der Ausführung meiner Arbeit zuteil werden ließ, meinen herzlichsten Dank aus.

Warschau, I. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Magnetismus und Molekülbau.

Teil III:
Einfluß geometrischer Isomerie auf die diamagnetische Suszeptibilität.

Von **S. S. Bhatnagar, R. N. Mathur** und **M. B. Nevgi** in Lahore.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. Januar 1931.)

In zwei früheren Arbeiten* aus unserem Institut wurde der Einfluß der Lageisomerie auf die diamagnetische Suszeptibilität von Bhatnagar und Mathur beschrieben. Es wurde auch der Versuch gemacht, diesen Effekt auf den Einfluß der Radien der gemeinsamen Elektronenbahnen bei der Molekülbildung zurückzuführen. Die vorliegende Untersuchung stellt eine Ausdehnung dieser Arbeit auf geometrische Isomere dar, für die bisher keine magnetischen Messungen vorliegen, trotz der Untersuchungen von Pascal, der die Beziehung zwischen magnetischer Suszeptibilität und Molekülbau deutlich aufwies. Rosenbohm** hat die Cis- und Transformen von komplexen Kobalt-, Platin- und Chromverbindungen untersucht. Er fand aber, daß sie sich magnetisch nicht voneinander unterscheiden. In den tabellarischen Zusammenstellungen von Gray und Birse*** wird auch ein Paar geometrischer Isomere, nämlich Fumar- und Maleinsäure beschrieben, und es zeigte sich, daß die letztere ein wenig diamagnetischer ist als die erstere. Aber aus dieser einzelnen Beobachtung lassen sich keine allgemeinen Schlüsse ziehen. Man weiß, daß sich die geometrischen Isomeren in Schmelzpunkt****, Viskosität†, chemischer Reaktionsgeschwindigkeit††, elektrischem Moment†††, Molekularrefraktion†††† und ultravioletten Absorptionsspektren§ etwas voneinander unterscheiden. Es schien daher interessant, sie mit

---

* S. S. Bhatnagar, R. N. Mathur u. R. S. Mal, Teil I, Phil. Mag. **10**, 101, 1930; Teil II, ebenda, erscheint demnächst.

** E. Rosenbohm, ZS. f. phys. Chem. **93**, 693, 1919.

*** F. W. Gray u. W. M. Birse, Journ. Chem. Soc. **105**, 2707, 1914.

**** A. Langseth, ZS. f. phys. Chem. **118**, 49, 1925.

† G. Cauquil, C. R. **184**, 1248, 1927; F. B. Thole, Journ. Chem. Soc. **101**, 552, 1912.

†† Vavon, Bull. Soc. Chim. (4) **39**, 666, 1926.

††† J. Errera, Phys. ZS. **27**, 764, 1926.

†††† J. Errera, l. c.

§ J. Errera, l. c.

einer empfindlichen magnetischen Waage zu untersuchen, um zuzusehen, ob sie auch magnetisch unterscheidbar sind.

Versuchsanordnung. Die für diese Untersuchungen benutzte Anordnung ist schon von Bhatnagar und Mathur* beschrieben worden. Bei dem Bau des Apparats wurden aber einige kleinere Änderungen angebracht, um ihn stabiler und empfindlicher zu machen. Fig. 1 zeigt die Skizze der etwas veränderten Anordnung.

Hier ist ABC ein leichter Aluminiumbalken, der in B im rechten Winkel gebogen ist. An seinem Ende C befindet sich eine sorgfältig durchgearbeitete Anordnung, die es gestattet, die Röhre immer wieder an genau dieselbe Stelle zu bringen. D ist ein am Balken befestigtes leichtes Stück

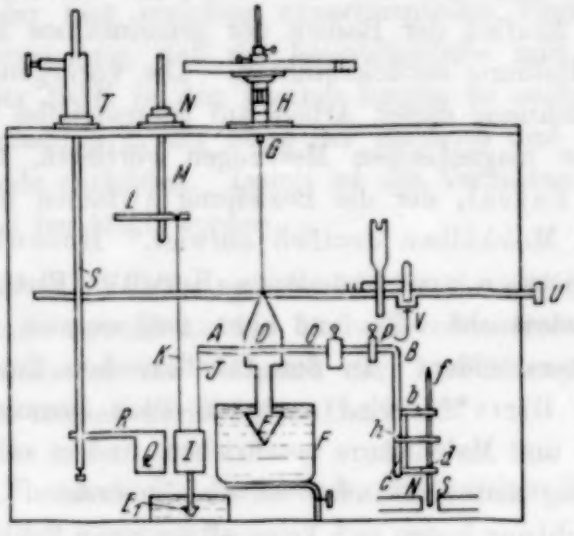


Fig. 1.

Aluminium. Die Spitze von D ist an den Aufhängungsdraht G gekittet, wogegen das untere Ende Kreuzflügel E trägt, die sich in einem Gefäß mit Paraffinöl zur Dämpfung der Balkenschwingungen bewegen. I und Q sind zwei optisch ebene Glasstücke, die in den Strahlengang zweier paralleler Lichtbündel gebracht werden und in einem Rayleighschen Interferometer Interferenzstreifen erzeugen. Q ist fest angebracht; I hängt an zwei Seidenfäden J und K. K ist an dem Stabe L und J am Ende A des Balkens befestigt. E_1 ist ein leichter Dämpfer aus dünner Aluminiumfolie, der jetzt an der Unterseite der optisch ebenen Glasplatte I befestigt ist. Hierdurch sind nicht nur die Bewegungen der Platte regelmäßiger und stetiger, sondern ihre Schwingungsdauer auch beträchtlich kürzer geworden. Auch ist der

* S. S. Bhatnagar u. R. N. Mathur, Phil. Mag. **8**, 1041, 1929.

früher benutzte Silberfaden G durch Phosphorbronze ersetzt worden. Bei der Erregung des Elektromagneten bewegt sich die Röhre im Felde und I wird um einen bestimmten Winkel gedreht. Hierdurch verschieben sich die Interferenzstreifen um einen Betrag, der an der Interferometerschraube gemessen wird, durch die die Streifen in ihre ursprüngliche Lage zurückgebracht werden. Eine eingehendere Beschreibung des Apparats und seiner Benutzung findet sich in der oben zitierten Arbeit.

Wir haben auch beobachtet, daß manchmal, wenn der Strom lange Zeit durch den Elektromagneten hindurchgeschickt wird, von den Spulen Ströme heißer Luft ausgehen, die eine Auf- und Abwärtsbewegung des leichten Aluminiumbalkens in unserem Apparat bewirken. Diese Schwierigkeit hat vor uns schon Chéneveau* bei anderen Waagen beobachtet, und es sind verschiedene Vorschläge gemacht worden, wie sie zu vermeiden wäre. Bei unserer Waage werden jedoch die Ablesungen bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen und die für eine Beobachtung nötige Zeit übersteigt kaum jemals zwei Minuten. Während dieser kurzen Zeit erhitzen sich die Spulen aber nicht merklich und die entstehenden Heißluftströme lassen sich leicht dadurch vermeiden, daß man zwischen Polschuhe und Spulen ein dünnes Stück Glimmer bringt. Damit aber die Polschuhe Kontakt mit dem Eisenkern der Spulen behalten, um eine Schwächung des Feldes zu vermeiden, müssen in dies Glimmerstück zwei Löcher gebohrt werden. Eine weitere Fehlerquelle, auf die Stoner** bei der Curieschen Waage hingewiesen hat und auf die offenbar bei der Konstruktion vieler anderer magnetischer Waagen nicht viel Rücksicht genommen worden ist, ist eine Lagenänderung der Röhre im Felde. Mit allen oben beschriebenen Vorsichtsmaßregeln*** konnte die Röhre in unserer Waage leicht an dieselbe Stelle gebracht werden. Da aber die Unterschiede zwischen den Ausschlägen für geometrische Isomere von sehr kleiner Größenordnung sind, wurden, um sicher zu sein, daß sie nicht von einer Verschiebung der Röhre im Felde stammten, für jedes Isomere mehrere Ablesungen gemacht, zwischen denen die Röhre herausgenommen und wieder in dieselbe Lage gebracht wurde. Auch wurden Schwankungen des den Elektromagneten durchfließenden Stromes sorgfältig vermieden. Vor dem Amperemeter wurde ein Mikroskop aufgestellt, so daß eine Änderung von eins zu tausend leicht entdeckt werden konnte, und wir glauben, daß der Strom in unseren Versuchen innerhalb dieser Grenze konstant war.

---

* C. Chéneveau, C. R. **150**, 1317, 1910.
** E. C. Stoner, „Magnetism and Atomic Structure", S. 52.
*** S. S. Bhatnagar u. R. N. Mathur, l. c.

Schätzung des Reinheitsgrades der untersuchten Substanzen. Da die Unterschiede zwischen den magnetischen Suszeptibilitäten der geometrischen Isomeren sehr klein sind, müssen die untersuchten Proben völlig frei von Verunreinigungen sein. Es wurde daher auf ihre Reinigung besondere Sorgfalt verwendet. Viele dieser Substanzen wurden auch von uns hergestellt. Aber in jedem Falle haben wir, ehe wir an die magnetischen Beobachtungen gingen, physikalische Konstanten, wie Siedepunkt, Schmelzpunkt, Dichte usw. beobachtet und mit den in der Literatur und in den Tabellenwerken gegebenen Standardwerten verglichen.

Empfindlichkeit der Anordnung. Um Substanzen genau vergleichen zu können, deren diamagnetische Suszeptibilitäten sich nur sehr wenig voneinander unterscheiden (um 0,2 bis 1%), muß die benutzte magnetische Waage den folgenden Bedingungen genügen:

1. Die Röhre muß sich jedesmal in genau die gleiche Lage im Felde bringen lassen.

2. Die Ablenkungen der Röhre durch das Feld müssen sich, ob sie nun direkt oder indirekt gemessen werden, verstärken lassen.

3. Die Ablesegenauigkeit des Instruments muß sehr hoch sein.

In unserer Waage läßt sich die Röhre immer an dieselbe Stelle bringen, denn durch Herausnehmen und Wiederhineinbringen werden die Werte nicht geändert. Und bezüglich der zweiten und dritten Bedingung glauben wir leicht sagen zu können, daß sie in unserer Waage in weit höherem Maße als in irgendeiner anderen uns bekannten erfüllt sind. Einer Verschiebung der Röhre im Felde um $^1/_{500}$ cm entsprechen 600 Teilstriche auf dem Schraubenkopf des Interferometers und die Beobachtungsgenauigkeit kann gut als 1 zu 1000 angegeben werden. So läßt sich mit dieser Vergrößerung der Ablenkung und dieser Ablesegenauigkeit des Instruments eine Änderung der diamagnetischen Suszeptibilität im Betrage von 0,2% oder sogar noch weniger sehr leicht feststellen. Außerdem können wir für unsere Messungen mit sehr kleinen Substanzmengen auskommen. Denn wir haben gefunden, daß mit einem ziemlich schwachen Felde von etwa 2000 Gauß und mit gewöhnlichen diamagnetischen Substanzen wie KCl usw. eine Ablenkung um 600 Teilstriche mit der geringen Menge von 0,05 g erzielt werden kann.

Versuchsergebnisse. Die Werte für die spezifische Suszeptibilität χ sind nach der schon früher benutzten Gleichung (l. c., Anm. *, S. 374)

$$\chi M = \chi_a M_a + (\chi_w m_w - \chi_a m_a) \frac{r - r_1}{r_2 - r_1}$$

berechnet worden, wo χ und M ihre übliche Bedeutung haben und r, r_1 und r_2 die ein wenig korrigierten Ablesungen auf unserer Interferometerschraube bedeuten. Beim Vergleich zweier Isomerer wurden immer gleiche Gewichte genommen und, um einen Begriff für die Kleinheit der Unterschiede für die Ablenkungen beim Anlegen des Magnetfeldes zu geben, haben wir auch die Werte für r angegeben. Die letzte Spalte enthält die Werte für χ_M aus den International Critical Tables. In den folgenden Paaren geometrischer Isomere haben wir immer die Cisform vor der Transform gebracht.

Diskussion der Ergebnisse. Die diamagnetischen Suszeptibilitäten der Isomere unterscheiden sich nur um sehr kleine Beträge. Beobachtungsreihen, in denen die einzelnen Isomeren nacheinander in jedem Falle ungefähr sechsmal gemessen wurden, überzeugten uns aber von der interessanten Tatsache, daß diese Unterschiede reell sind und immer in derselben Richtung liegen, d. h. die Ciskomponente ist immer diamagnetischer als die Transkomponente. Nur bei der Öl- und Elaidinsäure bestätigt sich diese Regel nicht, was sich aber leicht erklären läßt. Elaidin- und Ölsäure stellen das einzige Paar in unserer Substanzreihe dar, von dem die eine Komponente ein fester Körper, die andere eine Flüssigkeit ist. Wenn nun die Transkomponente allgemein schwächer diamagnetisch ist als die Ciskomponente, so müßte die Ölsäure sich als schwächer diamagnetisch erwiesen haben als die Elaidinsäure. Nun weiß man aber sehr wohl nach den Versuchen von Oxley* u. a., daß die magnetische Suszeptibilität vieler organischer Substanzen beim Schmelzen größer wird. Daher kann es kommen, daß die Ölsäure im flüssigen Zustand diamagnetischer geworden ist als in ihrer Cisform. Sehr interessant ist auch das magnetische Verhalten der Methylenbernsteinsäure. Beim Vergleich der Strukturformeln finden wir, daß sich Methylmaleinsäure und Methylfumarsäure wie Malein- und Fumarsäure verhalten. Vergleichen wir aber die Methylenbernsteinsäure sowohl mit Methylmalein- wie mit Methylfumarsäure, so ergibt sich, daß ihre Struktur sich von beiden gleich stark unterscheidet. Ihr χ-Wert sollte also in der Mitte zwischen denen von Methylmalein- und Methylfumarsäure liegen, was wir experimentell bestätigt finden.

In der letzten Spalte der Tabelle 1 haben wir die Werte für χ_M aus den International Critical Tables gegeben. Wir finden, daß in allen drei Fällen die Übereinstimmung zwischen diesen und unseren Werten bemerkenswert gut ist. Chlormaleinsäure entsteht aus Maleinsäure durch

* A. E. Oxley, Phil. Trans. Roy. Soc. **214**, 109, 1914.

Tabelle 1.

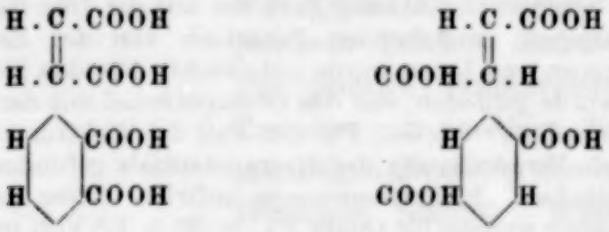
Substanz	Werte für r	Molare Suszeptibilität $-\chi_M \cdot 10^6$	$-\chi_M \cdot 10^6$ aus International Critical Tables
Maleinsäure	988	49,71	49,55 (Gray u. Birse)
Fumarsäure	985	49,11	49,44 (Gray u. Birse)
Chlormaleinsäure	838	67,36	
Chlorfumarsäure	835	67,02	
Methylmaleinsäure . . .	828	57,84	
Methylfumarsäure	824	56,98	
Methylenbernsteinsäure .	826	57,57	
Elaidinsäure	1496	204,8	209,5 (Pascal)
Ölsäure	1503	208,2	209,5 (Pascal)

Ersatz eines H durch Cl. Der additive Wert für χ beträgt nach Pascal beim H 2,95; die mittlere Differenz zwischen den Werten für Chlormaleinsäure und Maleinsäure einerseits und Chlorfumar- und Fumarsäure andererseits ist 17,78. Aus unseren Beobachtungen ergibt sich also für Cl der χ-Wert $17{,}78 + 2{,}95 = 20{,}73$, ein Wert, der mit dem von Pascal und vielen anderen gefundenen in ausgezeichneter Übereinstimmung steht.

Auwers und Harries* sowohl wie Langseth** haben gezeigt, daß beim Vergleich der Cis- und Transverbindungen mit den entsprechenden Ortho- und Paraderivaten (d. h. solchen, die dieselben Substitutionsgruppen haben), die Schmelzpunkte der Cis- und Ortho- im allgemeinen niedriger als die der Trans- und Paraisomere liegen. Auch bezüglich einiger anderer physikalischer Eigenschaften, wie Dichte, Dissoziationskonstante, Verbrennungswärme usw. zeigt sich, daß die Cis- den Ortho- und die Trans- den Paraisomeren entsprechen. Auch die Untersuchung von Errera*** über die elektrischen Momente der Cis-Trans- und Ortho-Para-Isomere führt zu dem gleichen Schluß. Er fand, daß bei den Dihalogenderivaten die Trans- und Paraformen kein elektrisches Moment besitzen, während die Cis- und Orthoform relativ stark polarisiert sind. Wir haben schon früher gefunden (l. c., Anm. *, S. 373), daß Orthoverbindungen im allgemeinen diamagnetischer sind als die entsprechenden Paraverbindungen, und wir finden jetzt, daß die Cisisomere im allgemeinen diamagnetischer sind als die Transisomere. Also auch magnetisch entsprechen die Cis- den Ortho- und die Trans- den Paraisomeren.

* O. v. Auwers u. W. Harries, ZS. f. phys. Chem. **143**, 1, 1929.
** A. Langseth, l. c.
*** J. Errera, l. c.

Es bleibt nur noch zu zeigen, warum die Cisform diamagnetischer ist als die entsprechende Transform. In Teil II (l. c., Anm. *, S. 373) ist der Versuch gemacht worden, zu erklären, warum Orthoverbindungen diamagnetischer sind als Paraisomere, und zwar durch Betrachtung der Radien für die gemeinsamen Elektronenbahnen im Molekülbau. Wir geben im folgenden die Formeln für die Cis- und Trans- und die entsprechenden Ortho- und Paraverbindungen:



Aus diesen Formeln geht klar hervor, daß beim Ersetzen des Benzolrings durch die Äthylenbindung Ortho und Para in Cis und Trans übergehen. Wir können also mit genau demselben Schlußverfahren, das wir auf die Ortho- und Paraisomere anwandten, auch zeigen, daß die Cisformen diamagnetischer sein werden als die Transformen.

Lahore (Indien), University Chem. Laborat., University of the Punjab.

Über den Aufladungsprozeß an der Oberfläche der Dielektrika bei ihrer Bombardierung mit langsamen Elektronen und positiven Teilchen.

Von **S. Kalaschnikoff** in Moskau.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Februar 1931.)

Plättchen aus Quarz und Glimmer wurden in Vakuum mit langsamen Elektronen und positiven Teilchen bombardiert, deren Anfangsenergie von 5 bis 160 Volt variiert wurde. Die Abhängigkeit der auf der Oberfläche der Quarz- und Glimmerplättchen entstehenden Potentiale von der Energie der aufprallenden Elektronen und Ionen wurde untersucht. Für den Fall der positiven Bombardierung wurde gefunden, daß das Grenzpotential mit der Anfangsenergie der Teilchen nahezu linear wächst. Für den Fall der Elektronenbombardierung wurde eine scharfe Verminderung des Grenzpotentials gefunden, die bei einer bestimmten „kritischen" Elektronenenergie auftritt. Diese kritischen Werte der Elektronenenergie wurden für Quarz $V_k = 30 \pm 1{,}5$ Volt und für Glimmer $V_{kr} = 29 \pm 2$ Volt gefunden. Eine wahrscheinliche Erklärung des gefundenen Effektes ist gegeben.

§ 1. Ziel der Arbeit. In der vorliegenden Arbeit wurde die Aufladung der Dielektriken bei ihrer Bombardierung durch langsame Elektronen und Ionen untersucht. Zu diesem Zweck wurden dünne Plättchen aus dem zu untersuchenden Stoff (Glimmer und Quarz) im Vakuum mittels langsamer Elektronen und Ionen aufgeladen und das maximale elektrische Oberflächenpotential, das man durch Elektronen und Ionen der gegebenen Geschwindigkeit erzeugen kann, gemessen (Grenzpotential). So war die Abhängigkeit des Grenzpotentials von der Anfangsgeschwindigkeit der aufprallenden Elektronen und Ionen für Glimmer und Quarz im kalten Zustand (ohne vorherige Erhitzung im Vakuum) bestimmt. Die Arbeit verfolgt das Ziel, die Frage zu entscheiden, ob man das Grenzpotential als groß genug betrachten kann, um die aufprallenden Ionen wieder abzustoßen, oder ob zur Erklärung dessen noch andere Erscheinungen in Betracht gezogen werden müssen*.

* Die Bedeutung dieser Frage für die Auffassung des Aufladungsvorganges der kleinen Teilchen im ionisierten Gas, der bei der sogenannten elektrischen Gasreinigung eine wichtige Rolle spielt, muß hier betont werden. Die Theorie dieser Erscheinung war für einen Grenzfall von W. Deutsch (Ann. d. Phys. **68**, 335, 1922; vgl. auch den Artikel in ZS. f. techn. Phys. **6**, 423, 1925) und von H. Kallmann u. P. Arendt (ZS. f. Phys. **35**, 421, 1926) entwickelt; die Theorie für einen anderen Grenzfall hat W. Rohmann (ZS. f. Phys. **17**, 253, 1923) gegeben. In diesen Arbeiten wird das Grenzpotential im oben genannten, rein elektrostatischen Sinne betrachtet. Obgleich man die gewonnenen experimentellen Ergebnisse [siehe die ausführliche Abhandlung von R. Ladenburg, zum Teil mit H. Sachse, Ann. d. Phys. (5) **4**, 863, 1930] im allgemeinen mit der Theorie als übereinstimmend betrachten kann, schien es doch notwendig, die Frage des Grenzpotentials durch ein besonderes Experiment zu untersuchen.

§ 2. Beschreibung der Apparatur. Der Aufbau der Vorrichtung, mit deren Hilfe die Messungen ausgeführt werden, und das elektrische Schaltungsschema sind in den Fig. 1a und 1b dargestellt. Das Plättchen des zu untersuchenden Stoffes A befand sich in einem zylindrischen Messingkasten B. Der Kasten hatte an der unteren Seite ein Gitter g_2, und war über Leiter 2 dauernd geerdet. Der innere Durchmesser des Kastens war 26 mm und der Abstand zwischen dem Gitter und der Oberfläche des Dielektrikums betrug etwa 3 mm. Als Quelle der Elektronen und positiven Teilchen diente ein Glühdraht. Für positive Bombardierung wurde die Emission von positiven Teilchen aus dem gashaltigen Draht in der ersten Zeit seiner Erhitzung benutzt. Wenn die positive Emission des Drahtes nachließ, wurde er durch einen neuen ersetzt.

Bei der Aufladung des Dielektrikums wurde zwischen dem Gitter g_1 und dem Glühfaden eine Beschleunigungspotential-

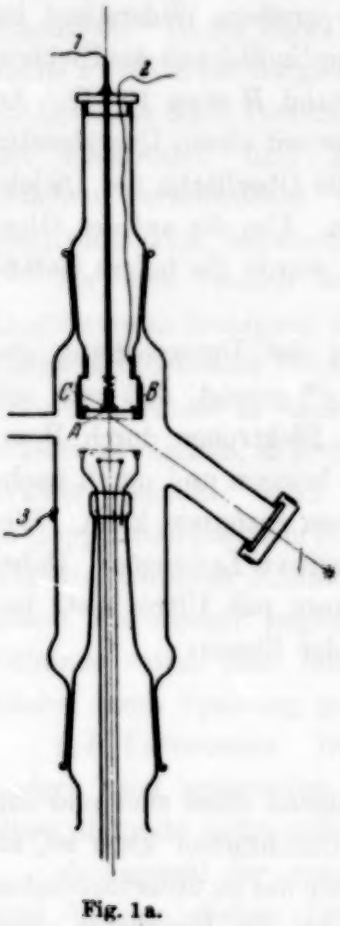


Fig. 1a.

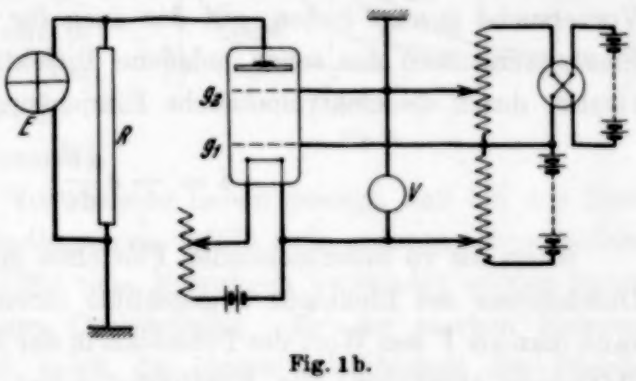


Fig. 1b.

differenz erzeugt, die dauernd konstant blieb und gleich 80 Volt war; die Geschwindigkeit der auf das Dielektrikum aufprallenden Elektronen und Ionen wurde durch Veränderung des elektrischen Feldes zwischen g_1 und g_2 variiert. Die gesamte Beschleunigungspotentialdifferenz wurde mit dem Präzisionsvoltmeter V gemessen, das mit einem Normalvoltmeter von Hartmann und Braun verglichen war.

Alle diese Vorrichtungen befanden sich in einem Glasgefäß, welches mit Öl- und Langmuirschen Pumpen evakuiert wurde. Der Quecksilber-

dampf wurde mittels flüssiger Luft ausgefroren und der Druck mit einem MacLeodschen Manometer gemessen, das bei allen Versuchen durch Haften des Quecksilbers hohes Vakuum anzeigte.

Für die Messung des Potentials der aufgeladenen Oberfläche des Dielektrikums wurde in das Gefäß ein Metallplättchen C von 8 mm Durchmesser eingeführt, welches mit einer Feder die hintere Seite des zu untersuchenden Objektes berührte. Durch einen Messinghalter, der durch die Bernsteinisolation in das Gefäß eingeführt wurde, war sie mit dem Quadrantenelektrometer E verbunden, welches mit großem Widerstand im Nebenschluß lag (Bronsonsche Methode). Die Empfindlichkeit des Elektrometers war etwa 1000 mm/Volt und der Widerstand R etwa $10^{10}\,\Omega$. An dem Glasgefäß befand sich noch ein Tubus, welcher mit einem Quarzfenster (s. Fig. 1a) versehen war; durch dieses konnte die Oberfläche des Dielektrikums mit einer Quarzlampe beleuchtet werden. Um die auf der Glasoberfläche entstehenden Ladungen zu beseitigen, wurde die innere Gefäßoberfläche versilbert und geerdet.

§ 3. Methode und Versuchsanordnung. Bei der Untersuchung des Photoeffektes an Dielektriken hat Tartakowsky* gezeigt, daß man mit Hilfe einer ähnlichen Anordnung die langsamen Elektronen durch Bombardierung auf die Oberfläche des Dielektrikums bringen und durch nachfolgende Ultraviolettbeleuchtung sie wieder davon entfernen kann. Wie Vorversuche gezeigt haben, gilt das auch für positive Ladungen. Dabei fließt, wenn man das schon geladene Dielektrikum mit Ultraviolett bestrahlt, durch die elektrometrische Einrichtung der Strom:

$$i = -c\frac{dV}{dt}.$$

Wenn die zu untersuchenden Plättchen genügend dünn sind und der Durchmesser der Elektrode C gegenüber ihrem Durchmesser klein ist, so kann man als V den Wert des Potentials in der Mitte des zu untersuchenden Plättchens annehmen; der Koeffizient c hat dabei die Dimension einer Kapazität. Die Dicke der zu untersuchenden Glimmerplättchen war 0,059 mm, der Quarzplättchen 0,76 mm.

Die Versuchsanordnung war folgende: Das Dielektrikum wurde bis zur Sättigung mit Elektronen oder Ionen von bestimmter Geschwindigkeit aufgeladen, wobei der Aufladungsprozeß mit dem Elektrometer kontrolliert wurde. Dann wurde *das äußere Feld ausgeschaltet*, das Dielektrikum mit

* P. Tartakowsky, ZS. f. Phys. **58**, 394, 1929, Nr. 5/6; Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **59**, 125, 1927.

Ultraviolett bestrahlt und der durch die elektrometrische Einrichtung fließende Strom i gemessen. Mit Verminderung der Elektronenzahl (Ionen) auf der Oberfläche des Dielektrikums verminderte sich auch seine photoelektrische Aktivität und der Strom i fiel ab, praktisch bis Null (1% und weniger). Wenn der Strom i etwa 1% seines Anfangswertes erreichte, hörten die Messungen auf und das Ende der Kurve wurde bis Null extrapoliert. Die von der i—t-Kurve begrenzte Fläche wurde als Maß des Oberflächenpotentials in der Mitte des zu untersuchenden Plättchens angenommen. In der Fig. 2 sind typische i—t-Kurven dargestellt, die für Glimmer nach Bombardierung mit Elektronen und positiven Teilchen verschiedener Anfangsgeschwindigkeit erhalten waren.

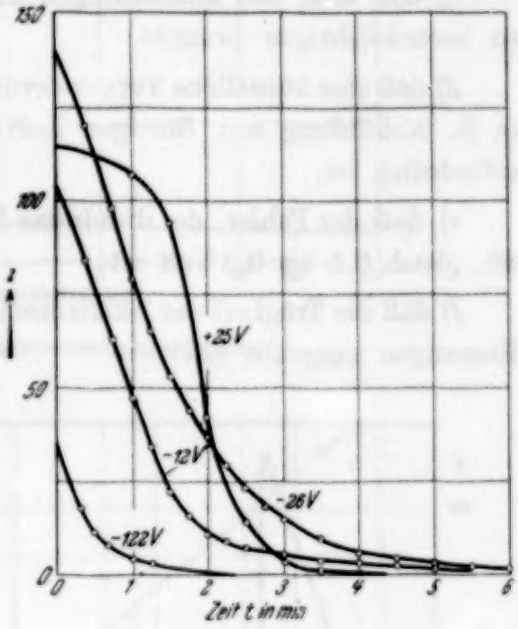


Fig. 2.

Vor dem Versuch wurde der Quarz zwecks Reinigung der Oberfläche in rauchender Salpetersäure gekocht, ferner in destilliertem Wasser gewaschen, in destilliertem Wasser gekocht, dann dauernd in doppeltdestilliertem Wasser gewaschen (silberne Kühler) und in einem Platintiegel geglüht. Bei Glimmer wurde eine reine Oberfläche durch Spaltung gewonnen.

§ 4. Vorversuche. Die Vorversuche haben gezeigt, daß bei den Messungen zwei notwendige Bedingungen erfüllt sein müssen, ohne welche diese Methode nicht einmal für rohe Messungen verwendet werden kann.

a) Auswahl der geeigneten Drahtheizung. Bei der starken Heizung und für den dicken Draht spielt die innere Leitfähigkeit des Dielektrikums infolge der Erwärmung und Belichtung eine merkliche Rolle, so daß der Aufladestrom nicht bis zu kleinen Werten abfällt. Es gibt aber einen engen Heizbereich, der trotzdem für die Messungen geeignet ist.

b) Durchwärmung des Dielektrikums. Wenn durch das Dielektrikum ein Kapazitätsstrom fließt, so tritt bekanntlich eine Veränderung der Polarisationsladungen auf. Die Veränderung der Polarisationsladungen kann von der Veränderung des Oberflächenpotentials zurückbleiben und kann auch ein Restpotential geben, nachdem die aufgebrachten Elektronen (Ionen) mittels Ultraviolettbestrahlung entfernt sind. Fehler solcher Art,

die nicht klein sind, können aber leicht bemerkt werden: die Kurve der Abhängigkeit des Grenzpotentials von der Elektronen-(Ionen-)Geschwindigkeit geht nicht durch den Koordinatenanfang, sie ist verschoben, bleibt aber gleichgerichtet. Für die Beseitigung dieser unerwünschten Erscheinung war es hinreichend, bei unseren Versuchen das Dielektrikum mittels starker (verdoppelter) Überhitzung des Drahtes zu erwärmen. Dann wurde das Dielektrikum wieder mit Ultraviolett bestrahlt.

Die Vorversuche haben auch gezeigt,

c) daß man den selbständigen Photoeffekt ohne äußeres Feld nicht zu berücksichtigen braucht,

d) daß eine künstliche Verminderung der Leitfähigkeit des Dielektrikums (z. B. Abkühlung mit flüssiger Luft) für die zu untersuchenden Stoffe entbehrlich ist,

e) daß der Fehler, der durch das Potentialgefälle am Heizdraht bedingt ist, gleich 0,5 bis 0,8 Volt ist,

f) daß die Trägheit des Elektrometers keinen merklichen Einfluß auf die Messungen ausgeübt hat.

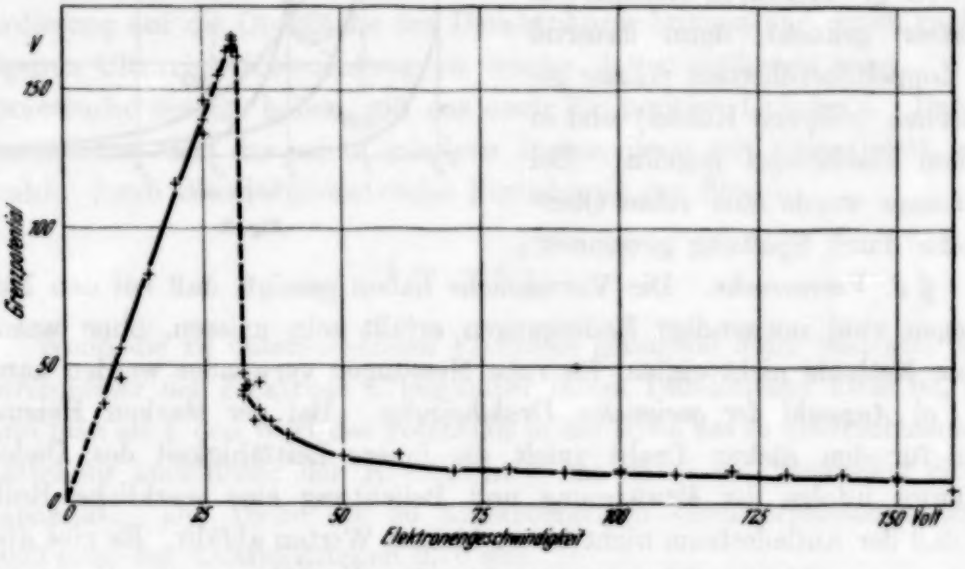


Fig. 3. Quarz. Elektronenbombardierung.

§ 5. Messungsergebnisse. In der Fig. 3 sind die Ergebnisse von fünf verschiedenen Versuchen für Quarz und Elektronenbombardierung dargestellt. Wie die Kurve zeigt, wächst das Grenzpotential bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten mit der Vergrößerung der Anfangsenergie der Elektronen ungefähr linear an, fällt aber dann bei dem Werte der Elektronen-

energie 31 $\pm$ 0,5 Volt scharf ab. Dieser „kritische" Wert der Elektronenenergie muß aber noch etwas korrigiert werden, weil die experimentell gefundenen Punkte eine Kurve geben, die nicht durch den Koordinaten-

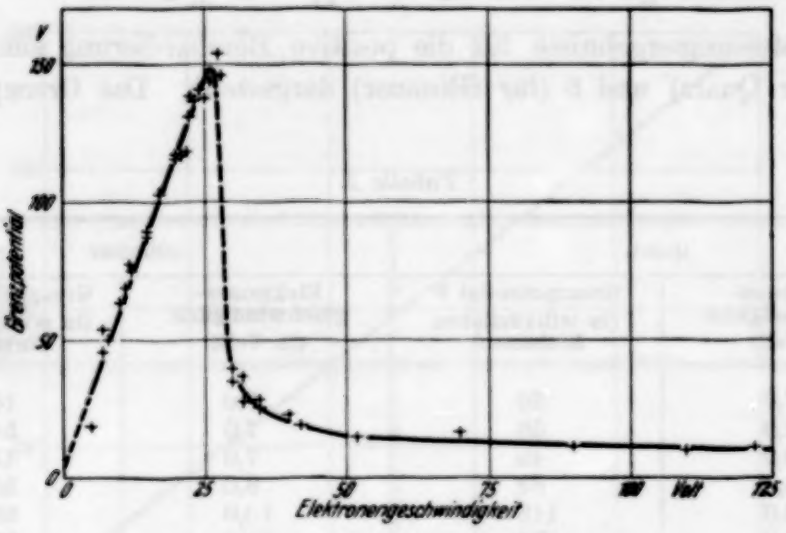


Fig. 4. Glimmer. Elektronenbombardierung.

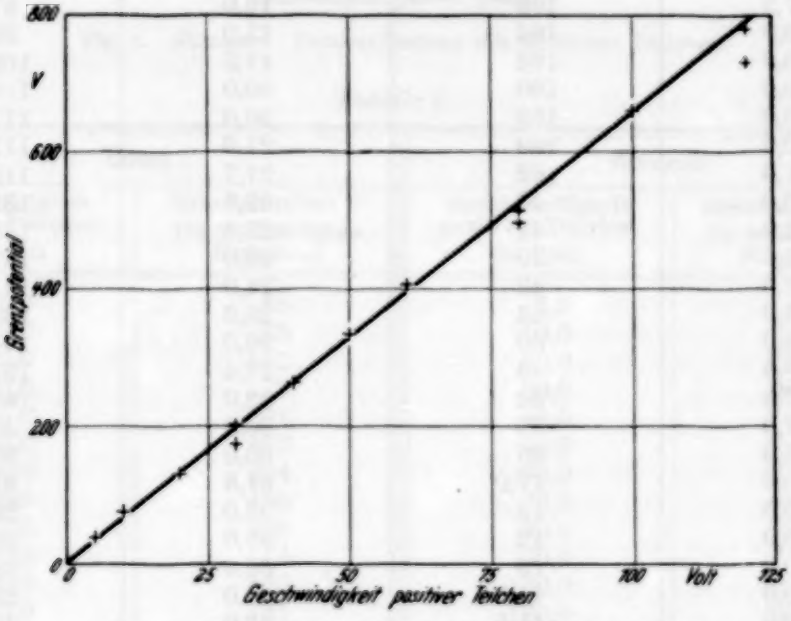


Fig. 5. Quarz. Bombardierung mit positiven Teilchen.

anfang geht und die Abszissenachse bei + 1 $\pm$ 1 Volt schneidet. Das kann durch das Vorhandensein des Restoberflächenpotentials erklärt werden, das infolge der im vorhergehenden Paragraphen schon erwähnten Ursachen entstehen kann. Darum muß die Kurve auf der linken Seite nach 1 $\pm$ 1 Volt

verschoben werden; es ergibt sich dann $V_{kr} = 30 \pm 1{,}5$ Volt. Die Resultate der sechs verschiedenen Versuche mit Glimmer sind durch die Kurve der Fig. 4 gegeben, welche der von Quarz sehr ähnlich ist. Kritischer Wert der Elektronenenergie für Glimmer ist $V_{kr} = 29 \pm 2$ Volt.

Die Messungsergebnisse für die positive Bombardierung sind in den Fig. 5 (für Quarz) und 6 (für Glimmer) dargestellt. Das Grenzpotential

Tabelle 1.

Quarz		Glimmer	
Elektronengeschwindigkeit (in Volt)	Grenzpotential V (in willkürlichen Einheiten)	Elektronengeschwindigkeit (in Volt)	Grenzpotential V (in willkürlichen Einheiten)
7,0	36	5,0	18,5
10,0	56	7,0	54
10,0	45	7,0	45,5
15,0	83	8,0	50
20,0	116	10,0	63,5
25,0	134	11,0	69
25,0	139	11,8	77,5
25,0	146	12,0	75
27,5	155	15,0	87
29,0	164	15,0	89,5
30,0	164	17,2	103
30,0	168	20,0	116
30,0	169	20,0	117
30,0	169	21,0	117
31,0	162	21,7	118
32,0	47	22,3	131
32,0	41	22,5	138
32,0	39	23,0	137
32,5	43	24,0	141
33,0	43	25,0	138
34,0	30	26,0	144
35,0	43	27,4	154
35,0	34	28,0	146
37,0	30	30,0	39,5
40,0	25	30,0	35
50,0	17,0	31,8	37
60,0	18	32,0	28
70,0	12	35,0	25,5
80,0	13	35,0	28,5
90,0	11,5	40,0	23
100,0	11,5	42,0	19
100,0	12,5	52,0	15
110,0	10,5	70,0	16,5
120,0	12	90,0	11
130,0	11	110,0	10
140,0	10,5	122,0	11
150,0	19		
150,0	9		
160,0	5		

im zu untersuchenden Bereich wächst mit der Geschwindigkeit der aufprallenden Ionen ungefähr linear, wie es die klassische Elektrostatik fordert.

Die dazu gehörenden Zahlen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt*.

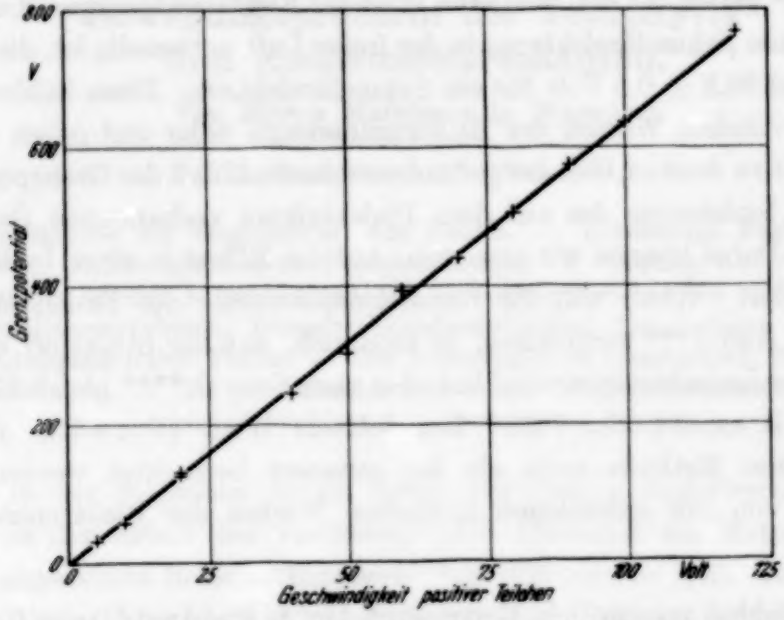


Fig. 6. Glimmer. Bombardierung mit positiven Teilchen.

Tabelle 2.

Quarz		Glimmer	
Geschwindigkeit positiver Teilchen (in Volt)	Grenzpotential V (in willkürlichen Einheiten)	Geschwindigkeit positiver Teilchen (in Volt)	Grenzpotential V (in willkürlichen Einheiten)
5,0	38	5,0	33,5
10,0	75	10,0	58
20,0	131	20,0	126
30,0	172	20,0	131
30,0	201	40,0	246
40,0	263	50,0	303
50,0	334	60,0	394
60,0	406	70,0	441
80,0	496	80,0	506
80,0	514	90,0	575
100,0	660	100,0	636
120,0	731	120,0	768
120,0	778		

* Die beschleunigte Potentialdifferenz ist sowohl in bezug auf das negative Ende des Heizdrahtes für den Fall der Elektronenbombardierung gegeben, als auch in bezug auf das positive Ende für die positive Bombardierung; auf diese Weise geben uns die angeführten Zahlen einen maximalen Wert der Anfangsgeschwindigkeit.

§ 6. Schlußbetrachtung. Der für die Elektronenbombardierung gefundene Effekt ist auf Grund der beschriebenen Versuche endgültig schwer zu erklären, aber er kann doch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit gedeutet werden. Die kürzlich ausgeführten Messungen von Buchmann* und Eisl** geben für den mittleren Wert der Elektronenenergie, die für die Bildung eines Sekundärelektrons in der freien Luft notwendig ist, die Zahlen 31 ± 3 und $32{,}2 \pm 0{,}5$ Volt für ein Sekundärelektron. Diese Zahlen liegen unseren kritischen Werten der Elektronenenergie nahe und geben uns die Möglichkeit zu denken, daß der gefundene scharfe Abfall des Grenzpotentials durch die Ionisierung des auf dem Dielektrikum vorhandenen Gases bedingt ist. Dabei können wir erwarten, daß der Effekt in einer Ionisationsstufe eintritt. Wenn wir die Ionisationspotentiale des Sauerstoffs und Stickstoffs (Luft)*** vergleichen, so zeigt sich, daß der Stickstoff ein entsprechendes Ionisationspotential hat, das nach Smyth**** gleich 27,7 Volt ist, nach Brandt† 29,9 Volt. Der letztere Wert (Brandt), der der angewendeten Methode nach als der genauere betrachtet werden muß, steht den von uns gefundenen kritischen Werten der Elektronenenergie sehr nahe.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. A. Predwoditeleff meinen innigsten Dank für seine Leitung und sein ständiges Interesse an dem Fortgang dieser Arbeit aussprechen.

Moskau, Institut für theoretische Physik an der I. Universität.

---

* E. Buchmann, Ann. d. Phys. (4) **87**, 509, 1928.

** A. Eisl, ebenda (5) **3**, 277, 1929.

*** K. T. Compton u. F. L. Mohler, Ionisierungs- u. Anregungsspannungen. Deutsch von P. Suhrmann, S. 416ff. Berlin, Bornträger.

**** H. D. Smyth, Proc. Roy. Soc. London (A) **104**, 121, 1923.

† E. Brandt, ZS. f. Phys. **8**, 32, 1922; J. Franck, ebenda **11**, 155, 1922.

Bewegungsproblem der Feldphysik und Elektronenkonstanten.

Von **Myron Mathisson** in Warschau.

(Eingegangen am 19. März 1931.)

Bewegte Materie als Singularität des Feldes. — Eindeutige Festlegung der Potentiale. — Die genäherten Feldgleichungen. — Lösung des Anpassungsproblems: es können keine überzähligen Bewegungsgleichungen vorkommen. — Das Erhaltungsproblem: Integrabilitätsbedingungen für Ladung und Masse beim Durchgang durch Felder. — Der kosmologische Untergrund. Bedingungen im Unendlichen. — Die numerischen Werte der Teilchenkonstanten als dynamisches Problem. — Zusammenfassung.

1. In der folgenden Arbeit sollen die Fragen beantwortet werden, welche in der Arbeit des Verfassers: „Die Mechanik des Materieteilchens in der allgemeinen Relativitätstheorie"* gestellt wurden (§ 8). Paragraphen, im Text zitiert, beziehen sich auf jene Arbeit. Die dort eingeführten Bezeichnungen werden wir auch jetzt verwenden.

Vor allem wollen wir uns dem *Eindeutigkeitsproblem* zuwenden, welches daher kommt, daß die Potentiale auf gewissen zeitartigen Weltlinien unendlich werden; sie sind daher durch Bedingungen im Unendlichen noch nicht eindeutig festgelegt, sondern nur bis auf eine additiv hinzukommende Lösung der Systeme

$$\Box\, \varphi_i = 0, \quad \frac{\partial \varphi^i}{\partial x^i} = 0; \quad \Box\, \psi_i^k = 0, \quad \frac{\partial \psi_i^k}{\partial x^k} = 0.$$

Die Forderung, es sollen die Potentiale zu keinen überzähligen Bewegungsgleichungen Anlaß geben und für das Einteilchenproblem in bestimmte statische Lösungen übergehen, hebt die Unbestimmtheit nicht auf. Solange diese Unbestimmtheit, die sich auf die Felder und auf die Materie überträgt, bestehen bleibt, ist unser Näherungsverfahren unbrauchbar.

Zur Lösung des Eindeutigkeitsproblems ist eine Erweiterung des mathematischen Operationsbereichs nötig, nämlich auf die Röhrengebiete, in welchen unsere Reihenentwicklungen (nach den γ_{ik}, oder, besser gesagt, nach der Gravitationskonstanten) inkorrekt werden. Das ist nur an der

* ZS. f. Phys. **67**, 826, 1931.

Hand einer bestimmten Materieauffassung durchführbar. Wir entschließen uns für die Weylsche Singularitätsauffassung der Materie, die dahin formuliert werden kann, daß die Materie eine *wirkliche* zeitartige Singularitätslinie des Feldes *ist* (wie etwa der Materiepunkt in seinem Newtonschen Potentialfelde) und nicht bloß als eine Singularität *erscheint* (wie das Newtonsche Potential einer homogenen Kugel, nach seiner analytischen Gestalt außerhalb der Kugel beurteilt, im Kugelmittelpunkt unendlich zu werden scheint). Auf den Singularitätslinien, die wir von nun ab auch Materielinien nennen wollen, und nur auf diesen, sollen die Potentiale unendlich werden.

Von einem Teilchen, das dem Lorentzschen oder dem Abrahamschen Elektron nachgebildet ist, kann heute kaum eine Rede sein. Man kommt zwar mit überall endlichen und von vornherein eindeutig bestimmten Potentialen aus, indem man der Materie eine räumlich ausgedehnte Struktur zuschreibt, dafür stößt man aber auf unerquickliche, recht scholastisch aussehende Probleme, wie Verzerrungszustand der Materie unter dynamischen Einwirkungen, Gestalt der Begrenzungsfläche, Flächenspannungen. Nimmt man eine unbegrenzte Ausdehnung der Materie an, indem man die Teilchen als Stellen stärkster Materieanhäufung ansieht, so kommt es auf eine Erweiterung der Feldgleichungen hinaus, und zwar so, daß sie singularitätenfreie Lösungen für die Teilchen zulassen. Ob dieser Zweck erreichbar ist, ist fraglich.

Ist S eine Materielinie, so wird jedem Weltpunkt, vermöge der Kegelkonstruktion (§ 3), ein Vektor (l^i) des euklidischen Untergrundes und ein Skalar n zugeordnet. In der bekannten statischen Lösung für das geladene Teilchen*

$$\varphi = \frac{e}{r}, \quad f^2 = h^{-2} = 1 - \frac{2m}{r} + \frac{\varkappa}{2}\frac{e^2}{r^2} \tag{1}$$

entspricht r dem negativ genommenen n, wenn man die Koordinatenwelt als Untergrund wählt. Längs einer festen (l^i)-Richtung des Untergrundes sind die Potentiale Funktionen von n allein. In der Lösung (1), wenn man sie als Funktion von n in der beschriebenen Weise auffaßt, wird das elektrische Potential wie n^{-1}, das Gravitationspotential f^2 wie n^{-2} unendlich, wenn n dem Nullwert zustrebt. Sowohl für das Elektron, als für das Proton hat der in $1/r$ quadratische Ausdruck keine reellen Wurzeln. Das (physi-

* H. Weyl, Raum, Zeit, Materie. 5. Aufl. Berlin, Julius Springer, 1923. S. 257.

kalisch freilich nur fingierte) ungeladene Teilchen ($e = 0$) hat dagegen $f^2 = 0$ für $r = 2m$. In der vierdimensionalen Koordinatenwelt hat der Maßtensor im ersten Falle ($e \neq 0$) eine Singularitäts*linie* — die Zeitachse $r = 0$ —, im zweiten Falle daneben auch einen Singularitätszylinder $r = 2m$ ($h = \infty$). Auf den ersten Fall gründen wir unsere Materieauffassung, die wir auf den allgemeinen Fall beliebiger Materielinien erweitern wollen.

Infolge des allgemein kovarianten Charakters der Maxwell-Einsteinschen Feldgleichungen hängen die Potentiale von willkürlichen Funktionen ab und können erst durch geeignete Normierungen (Zusatzbedingungen) von dieser Willkür befreit werden. Verwertet man die Normierungen irgendwie zur Umformung der Feldgleichungen, so gehen die differentiellen Identitäten, welche zwischen den Feldgleichungen bestehen, verloren. Wir gelangen auf diese Weise zu Gleichungen, die wir als die *unabhängigen Feldgleichungen* bezeichnen werden. (Ihre Gestalt ist übrigens von den verwendeten Normierungen und von der Art ihrer Ausnutzung abhängig.) So entspringen aus den Maxwellschen Gleichungen

$$s_i \equiv \Box\, \varphi_i - \frac{\partial}{\partial x^i}\left(\frac{\partial \varphi^a}{\partial x^a}\right) = 0$$

infolge der Normierung $\dfrac{\partial \varphi^a}{\partial x^a} = 0$ die unabhängigen Feldgleichungen $\Box \varphi_i = 0$, und die linken Seiten erfüllen nicht mehr die Identität $\dfrac{\partial s^i}{\partial x^i} = 0$. Wir setzen voraus, daß unsere Normierungen immer anwendbar sind, wenn nur die Feldgleichungen eine Lösung haben, und daß die Bedingungen im Unendlichen durch die Normierungen nicht zerstört werden. Es ist daher die Benennung *Feldgleichungen* für die unabhängigen Gleichungen angemessen. Solange man mit den unabhängigen Feldgleichungen operiert, kann man das Überbestimmtheitsproblem beiseite lassen. Dies taucht erst auf, indem man den Potentialen die Normierungen auferlegt.

Im folgenden werden wir neben den euklidischen Tensoren auch Tensordichten (deutsche Buchstaben) benutzen, die sich auf die wirkliche, nicht auf die euklidische Metrik beziehen. Es können selbstverständlich in solchen gemischten Formeln die Indizes nicht ohne weiteres herauf- und heruntergezogen werden. Bei einiger Vorsicht ist aber diese Schreibweise recht bequem.

Die elektrodynamischen Gleichungen

$$\frac{\partial \mathfrak{F}^{ik}}{\partial x^k} = 0 \tag{2}$$

und die Gravitationsgleichungen

$$\mathfrak{G}_i^k \equiv \mathfrak{R}_i^k - \tfrac{1}{2}\delta_i^k \mathfrak{R} = \varkappa \mathfrak{T}_i^k \tag{3}$$

liefern folgende unabhängige Feldgleichungen:

$$\frac{\partial \mathfrak{F}^{ik}}{\partial x^k} + g^{i\alpha}\frac{\partial}{\partial x^\alpha}\left(\frac{\partial \varphi^k}{\partial x^k}\right) = 0, \tag{4}$$

$$\mathfrak{G}_i^k - \tfrac{1}{2}\left[\frac{\partial}{\partial x^i}\left(\frac{\partial \psi_k^\alpha}{\partial x^\alpha}\right) + \frac{\partial}{\partial x^k}\left(\frac{\partial \psi_i^\alpha}{\partial x^\alpha}\right) - g_{ik}\frac{\partial}{\partial x^\alpha}\left(\frac{\partial \psi^{\alpha\beta}}{\partial x^\beta}\right)\right] = \varkappa \mathfrak{T}_i^k \tag{5}$$

(g_{ik} gehört zum euklidischen Untergrund). Aus (4) ergibt sich in nullter Näherung $\Box \varphi_i = 0$, aus (5) in erster Näherung

$$-\tfrac{1}{2}\Box \psi_i^k = \varkappa T_i^k,$$

wo T_i^k den Energietensor der euklidischen Welt bedeutet.

Man hat dieselben unabhängigen Feldgleichungen zu lösen, gleichgültig, ob es sich um ein einziges Teilchen handelt oder um deren mehrere. Der Unterschied macht sich erst in den Lösungen geltend, vor allem in der Anzahl der Materielinien (ihre Gestalt kann beliebig vorgeschrieben werden, sie wird erst durch die Normierungen näher bestimmt). Das legt die *Grundannahme* nahe, die wir so aussprechen:

> Wir nehmen an, daß es eine Lösung der exakten unabhängigen Feldgleichungen gibt, die nur auf den Materielinien unendlich wird, und zwar von derselben Höchstordnung in bezug auf $1/n$, wie die Lösung des statisch-kugelsymmetrischen Einteilchenproblems für dieselben Normierungen. Für das Einteilchenproblem mit (in bezug auf den euklidischen Untergrund) gerader Materielinie soll unsere Lösung kugelsymmetrisch sein. Sie soll in den feldfreien euklidischen Untergrund übergehen, wenn die Größen $|n|$ in bezug auf alle Materielinien unbeschränkt zunehmen.

Die Wirkung anderer Teilchen auf die Potentiale in der Umgebung irgendeiner Materielinie ist, nach unserer Grundannahme, einer singularitätenfreien Verzerrung des Koordinatenrasters ähnlich.

Für die Potentiale in beliebiger Näherung, also auch für die exakten Potentiale, wollen wir die Lorentz-Einsteinschen Normierungen

$$\frac{\partial \varphi^i}{\partial x^i} = 0, \quad \frac{\partial \psi_i^k}{\partial x^k} = 0 \tag{6}$$

annehmen. (Sie sind zwar in bezug auf die euklidische Metrik der Koordinatenwelt gebildet, doch haben sie eine klare Bedeutung auch für die exakten Größen γ_{ik}, φ_i, unabhängig von Entwicklungsmöglichkeiten auf euklidischem Untergrund, also auch im Innern der Röhren.) Die Lösung (1) erfüllt die Normierung (6) nicht. Will man eine statisch-kugelsymmetrische Lösung mit dieser Normierung haben, so muß man für den räumlichen Maßtensor $d\sigma^2$

$$d\sigma^2 = k(r)\,(dx^{1\,2} + dx^{2\,2} + dx^{3\,2}) + l(r)\,(x^1 dx^1 + x^2 dx^2 + x^3 dx^3)^2$$

setzen und auf die Schwarzschildsche Form ($k = 1$) verzichten. Man berechnet leicht, daß

$$\frac{\partial \psi_i^k}{\partial x^k} = -\frac{x^i}{2r}\left[\frac{d}{dr}(k + f^2 - lr^2) - 4lr\right] \qquad (i = 1, 2, 3) \tag{7}$$

ist. Will man das statische Einteilchenproblem unter Zugrundelegung der Normierung (6) wirklich lösen, etwa durch Aufsuchung der entsprechenden Koordinatentransformation für die Lösung (1), so gelangt man zu einer recht verwickelten Differentialgleichung. Uns interessiert eigentlich nur das Verhalten der Lösung für $r \to 0$. Eine Annahme, daß die Größen f^2, l, k, die der Normierung (6) genügen, für $r \to 0$ wie r^{-2} wachsen, wird durch folgende Überlegung nahegelegt. Die Größe (7), für die Lösung (1) berechnet, wächst für $r \to 0$ wie r^{-3}. Stellen wir jede der gesuchten Funktionen f^2, k, l als Summe der entsprechenden alten Funktionen f^2, 1, l der Lösung (1) und einer unbekannten Funktion Δf^2, Δk, Δl dar, so ergibt sich aus (6) und (7) für $\frac{d}{dr}(\Delta k + \Delta f^2 - r^2 \Delta l) - 4r\Delta l$ eine Größe, die für $r \to 0$ wie r^{-3} wächst, was mit unserer Annahme übereinstimmt. (Es können selbstverständlich langsamer wachsende Summanden hinzukommen, z. B. $r^{-1} lgr$.) Zugleich dürfen wir annehmen, daß auch φ, das nach (1) für $r \to 0$ wie r^{-1} unendlich wird, bei Umnormierung des Koordinatensystems auf die Bedingungen (6), in bezug auf das mit den neuen Koordinaten gebildete $r = \sqrt{x^{1\,2} + x^{2\,2} + x^{3\,2}}$ sich wie in bezug auf das alte r verhält und wie r^{-1} wächst, für $r \to 0$. Nehmen wir aber an, daß in der statischen Lösung die φ_i wie n^{-1}, die γ_{ik} wie n^{-2} für $n \to 0$ wachsen, so geht aus

unserer Grundannahme hervor, daß dasselbe für den allgemeinen Fall zutreffen darf. Für die Begründung der Mechanik ist dies Verhalten der exakten Lösungen wesentlich. Wir wollen daher kurz andeuten, wie man beweisen kann, daß unsere Annahmen erfüllbar sind und zu einer eindeutigen Festlegung der Potentiale führen. Es ist dazu nötig, in die bisher unzugänglichen Röhrengebiete um die Materielinien rechnerisch eindringen zu können.

Wir definieren eine Hilfsmetrik mit dem Maßtensor Γ_{ik} durch die Beziehung

$$\Gamma_{ik} = g_{ik}\left(1 + \sum \frac{\alpha}{n^2}\right) \qquad (\alpha = \text{const}). \tag{8}$$

(Die Summe ist über alle Materielinien zu bilden; die g_{ik} gehören zur euklidischen Hilfsmetrik.) Die mit der Metrik (Γ_{ik}) versehene Welt wollen wir nunmehr als Untergrund auffassen und den wirklichen, den Gravitationsgleichungen genügenden Maßtensor als $\Gamma_{ik} + \gamma_{ik}$ zu bestimmen suchen. Die Γ_{ik} werden auf den Materielinien wie n^{-2} unendlich. Für die γ_{ik} wird man zwar Werte erwarten, die auf den Materielinien ebenfalls unendlich werden, man wird sie aber so bestimmen können, daß sie für $n \to 0$ wie n^{-2} wachsen. Dann aber sind die Größen

$$\gamma_i^k = \Gamma^{k\alpha}\gamma_{i\alpha} \qquad (\Gamma_{i\alpha}\Gamma^{k\alpha} = \delta_i^k)$$

in allen Weltpunkten endlich und von erster Ordnung in bezug auf die Gravitationskonstante als Entwicklungsparameter. Man wird daher annehmen dürfen, daß die kontravarianten Komponenten des wahren Maßtensors $\Gamma_{ik} + \gamma_{ik}$ in allen Weltpunkten, die nicht zu den Materielinien gehören, nach den γ_i^k entwickelt werden können — eventuell unter passender Wahl von α in Formel (8). Für diese kontravarianten Komponenten hat man die Werte

$$\Gamma^{ik} - \gamma^{ik} + \gamma_r^i\gamma^{rk} - \cdots$$

(durch Multiplikation mit $\Gamma_{ak} + \gamma_{ak}$ und Verjüngung ergibt sich δ_a^i mit entsprechender Genauigkeit). Setzt man diese Entwicklung und die kovarianten Komponenten (genaue Werte: $\Gamma_{ik} + \gamma_{ik}$) in die Feldgleichungen ein, so gelangt man, wie vorher im Falle des euklidischen Untergrundes, zu einer Reihe Gleichungen wachsender Näherungsordnung. Die vorher unzugänglichen Röhrengebiete spielen aber diesmal keine Rolle. Unsere unabhängigen Feldgleichungen werden somit auf dem gekrümmten Untergrund (Γ_{ik}) *linearisiert*. Anstatt des euklidischen Wellenoperators wird

der Wellenoperator des gekrümmten Riemannschen Untergrundes vorkommen. Die Näherungsgleichungen sind vom Typus

$$\Gamma^{\alpha\beta}\nabla_\alpha\nabla_\beta\psi \equiv \Box\psi = f \tag{9}$$

(∇_α bedeuten die mit den Γ_{ik} gebildeten kovarianten Ableitungen; f wird als gegeben angesehen)*. Man kann sie auf Fredholmsche Integralgleichungen zurückführen und dann zeigen, daß es wirklich eine Lösung mit den postulierten Eigenschaften gibt, und zwar eine einzige, wenn man gewisse Funktionen auf den Materielinien vorschreibt (sie werden eigentlich erst durch die Normierungen festgelegt). Die γ_{ik} lassen sich dabei so bestimmen, daß Glieder von der Ordnung n^{-2} in der Umgebung der Materielinien sich zur statischen Lösung zusammenfügen. Diese Bestimmungsart wollen wir annehmen und dadurch *Dipole dynamischen Ursprungs ausschließen.*

Die soeben skizzierte Näherungsmethode kann nachträglich zur eindeutigen Festlegung unserer Näherungen auf euklidischem Untergrund verwertet werden.

II. Kehren wir aber zu Näherungsgleichungen auf euklidischem Untergrund zurück! Aus den Feldgleichungen (2) entspringen die Näherungsgleichungen m-ter Ordnung (in bezug auf die γ_{ik})

$$\Box\varphi_i - \frac{\partial}{\partial x^i}\left(\frac{\partial\varphi^\alpha}{\partial x^\alpha}\right) = W_i. \tag{10}$$

Alle Entwicklungsglieder der linken Seite von (2), die erster, zweiter usf., endlich m-ter Ordnung sind, werden als (W^i) zusammengefaßt. Das Glied nullter Ordnung bildet die linke Seite von (10). Die W^i dürfen als gegeben angesehen werden, da man sie mit Hilfe der Näherungslösungen berechnet, die im Approximationsprozeß vorangegangen sind. Die Reihenfolge sieht so aus:

a) elektromagnetische Gleichungen nullter Ordnung;
b) Gravitationsgleichungen erster Ordnung;
c) elektromagnetische Gleichungen erster Ordnung;

in den folgenden Ordnungen wie in der ersten. Da die euklidischen Divergenzen der linken Seiten von (2) und (10) identisch verschwinden, so ist

$$\frac{\partial W^i}{\partial x^i} = 0. \tag{11}$$

* Als Beispiel von Linearisierung auf gekrümmtem Untergrund kann die Arbeit des Verfassers, ZS. f. Phys. **67**, 270, 1931, dienen. Eine Lösungsmethode für Gleichungen vom Typus (9) wird vom Verfasser in einer demnächst erscheinenden Arbeit entwickelt.

Diese Beziehung bleibt richtig, wenn man die Funktionen φ_i, γ_{ik}, von welchen (W^1) aufgebaut ist, beliebig definiert.

Die Gravitationsgleichungen (3) liefern

$$-\frac{1}{2}\left[\Box\,\psi_{ik}-\frac{\partial}{\partial x^i}\left(\frac{\partial\,\psi_k^a}{\partial x^a}\right)-\frac{\partial}{\partial x^k}\left(\frac{\partial\,\psi_i^a}{\partial x^a}\right)+g_{ik}\frac{\partial}{\partial x^a}\left(\frac{\partial\,\psi^{a\beta}}{\partial x^\beta}\right)\right]=U_{ik} \tag{12}$$

als Gleichungen m-ter Näherungsordnung auf euklidischem Untergrund. U_i^k umfaßt alle Entwicklungsglieder erster, zweiter, endlich m-ter Ordnung in der Entwicklung von $\varkappa\mathfrak{T}_i^k-\mathfrak{G}_i^k$, mit Ausschluß des Gliedes erster Ordnung, das auf der rechten Seite von (12) steht ($\varkappa$ ist, selbstverständlich, als von erster Ordnung zu zählen). Aus den Identitäten

$$\frac{\partial\,\mathfrak{G}_i^k}{\partial x^k}-\frac{1}{2}\frac{\partial\gamma_{a\beta}}{\partial x^i}\,\mathfrak{G}^{a\beta}=0,\qquad \frac{\partial\,\mathfrak{T}_i^k}{\partial x^k}-\frac{1}{2}\frac{\partial\gamma_{a\beta}}{\partial x^i}\,\mathfrak{T}^{a\beta}=0$$

folgt

$$\frac{\partial}{\partial x^k}\left(\varkappa\,\mathfrak{T}_i^k-\mathfrak{G}_i^k\right)+\frac{1}{2}\frac{\partial\gamma_{a\beta}}{\partial x^i}\left(\mathfrak{G}^{a\beta}-\varkappa\,\mathfrak{T}^{a\beta}\right)=0. \tag{13}$$

Sind nun die Gravitationsgleichungen (3) in $(m-1)$-ter Ordnung erfüllt, so ist $\mathfrak{G}^{a\beta}-\varkappa\,\mathfrak{T}^{a\beta}$ von mindestens m-ter, das zweite Glied links in (13) von mindestens $(m+1)$-ter Ordnung. Es ist deshalb die Beziehung

$$\frac{\partial}{\partial x^k}\left(\varkappa\,\mathfrak{T}_i^k-\mathfrak{G}_i^k\right)=0$$

in m-ter Ordnung richtig, unabhängig davon, ob die Gravitationsgleichungen (3) in m-ter Ordnung erfüllt sind. Es folgt daraus, daß

$$\frac{\partial\,U_i^k}{\partial x^k}=0 \tag{14}$$

ist, da die linke Seite von (12) eine identisch verschwindende Divergenz hat. Im Gegensatz zu Gleichung (11) bestehen die Beziehungen (14) für beliebig gewählte φ_i, γ_{ik} nicht. Sind die Gravitationsgleichungen nicht erfüllt, so tritt in (13) links noch das Glied $-\varkappa F_{ik}\mathfrak{s}^k$ additiv hinzu, wobei

$$\mathfrak{s}^i=\frac{\partial\,\mathfrak{F}^{ik}}{\partial x^k} \tag{15}$$

ist. Dann wird (13) zu einer Identität, die, nach den γ_{ik} entwickelt, für Entwicklungsabschnitte jeder Ordnung bestehen bleibt.

Die Maxwell-Einsteinschen Feldgleichungen spalten auf jeder Näherungsstufe in die unabhängigen Feldgleichungen

$$\Box\,\varphi_i=W_i,\qquad -\tfrac{1}{2}\Box\,\psi_{ik}=U_{ik} \tag{16}$$

und in die Normierungsgleichungen (6). Dasselbe gilt für die exakten Feldgleichungen, und zwar in allen Weltpunkten (die nicht zu den Materielinien gehören). Um dies einzusehen, beachte man, daß man die Feldgesetze (2), (3) immer auf die Gestalt (10), (12) bringen kann, nachdem man der Koordinatenwelt eine euklidische Hilfsmetrik zugeordnet hat. Unabhängig von der Entwickelbarkeit der Feldgleichungen haben W^i, U_i^k als exakte Größen eine klare Bedeutung, und zwar dicht bis an die Materielinien. Das sind nämlich Differenzen zwischen

$$-\frac{\partial \mathfrak{F}^{ik}}{\partial x^k} \quad \text{bzw.} \quad \varkappa \mathfrak{T}_i^k - \mathfrak{G}_i^k$$

und den negativ genommenen linken Seiten der Gleichungen (10), (12). Die Divergenzbeziehungen (11), (14) bleiben bei dieser Auffassung dicht bis an die Materielinien richtig, (14) nur dann, wenn die Gravitationsgleichungen erfüllt sind.

Wir wollen den Lösungen der Gleichungen (16) die Gestalt

$$\left.\begin{aligned} \varphi_i &= \sum \frac{e_i(s)}{n} + \Omega_i, \\ \psi_{ik} &= \sum \frac{m_{ik}(s)}{n} + \Omega_{ik} \quad (m_{ik} = m_{ki}) \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

geben (die Summen sind über alle Materielinien zu bilden). Das Willkürliche in den Lösungen der unabhängigen Feldgleichungen, das erst durch die Normierungen behoben werden kann, besteht nur in den unbestimmten Funktionen e_i, m_{ik} und in der unbestimmten Gestalt der Materielinien. Das läßt sich aus den Fredholmschen Gleichungen, die anläßlich des Eindeutigkeitsbeweises erwähnt wurden, leicht folgern. Ω_i, Ω_{ik} sind Partikulärlösungen der Gleichungen (16), mithin als retardierte Potentiale durch Integrale darstellbar. Da es sich um Näherungen bestimmter Ordnung handelt, so stellen W_i, U_i^k nur außerhalb der Röhren korrekte Näherungen der exakten W_i, U_i^k dar. Ihr analytischer Verlauf im Innern der Röhren hat nichts mit dem Verlauf der exakten W_i, U_i^k zu tun. Die genäherten W_i, U_i^k werden für $n \to 0$ unendlich, und zwar im allgemeinen schneller als n^{-2}. Deshalb muß man das Innere gewisser Röhren* zunächst der Integration entziehen, das Unendlichwerden der Integrale beim Zusammenschrumpfen der Röhren durch Hinzufügung passender Partikulärlösungen

* Diese Röhren werden eingeführt, nur um die Potentiale durch Integrale ausdrücken zu können. Mit den Röhren, die den Gültigkeitsbereich unserer Potenzentwicklungen andeuten, die nicht unbeschränkt zusammenschrumpfen können, haben sie nichts zu tun.

der homogenen Gleichungen $\Box \varphi_i = 0$, $\Box \psi_{ik} = 0$ kompensieren und erst dann die Röhren zusammenschrumpfen lassen, indem man ihren „Radius" ε gegen Null konvergieren läßt (vgl. § 5, 6, 7). Auch von ε unabhängige Lösungen der homogenen Gleichungen wird man hinzufügen müssen, um zu den richtigen, durch die Eindeutigkeitskriterien festgelegten Potentialwerten zu gelangen. Faßt man alle aufgezählten Lösungen der homogenen Gleichungen als α_i bzw. α_{ik} zusammen, so hat man

$$-4\pi A^{\cdots}\Omega_i = \lim_{\varepsilon \to 0} \sum \left[\int u^{[\lambda_1} f^{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4]} \frac{W_i}{n} d\tau_3 - 4\pi A^{\cdots} \alpha_i \right] \tag{18}$$

und eine analoge Formel für Ω_{ik}. Man kann nun die Funktionen φ_i, γ_{ik}, von welchen W_i und U_i^k aufgebaut sind, in das Innere der Röhren stetig und regulär fortsetzen*. Für die fingierte Ausfüllung $(\overline{W}_i)$ bleiben die Formeln (11) richtig, und die Divergenz des Integrals in Formel (18) läßt sich dann in ein Flächenintegral über die „unendlichferne Röhre" umformen [§ 5, Formel (12)]. Dies verschwindet aber zufolge des (immer postulierten) genügend raschen Kleinwerdens unserer Potentiale im Unendlichen. Daher ist die Divergenz des Integrals ohne Ausfüllung seiner Divergenz für die Ausfüllung allein (bis auf das Vorzeichen) gleich, und es gilt

$$-4\pi A^{\cdots} \frac{\partial \Omega^k}{\partial x^k} = \frac{\partial}{\partial x^k} \sum \left[\lim_{\varepsilon \to 0} \left(- \int u^{[\lambda_1} f^{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4]} \frac{\overline{W}^k}{(lu)} d\tau_3 - 4\pi A^{\cdots} \alpha^k \right) \right]. \tag{19}$$

Das Integral auf der rechten Seite bezieht sich nur auf das Innere der Röhre. Für die fingierte Ausfüllung $(\overline{U}_i^k)$ treffen die Divergenzbeziehungen (14) im allgemeinen nicht zu. An ihre Stelle treten die Gleichungen

$$\frac{\partial U_i^k}{\partial x^k} = G_i, \tag{20}$$

wobei, wenn es sich um m-te Ordnung handelt, G_i durch den Entwicklungsabschnitt m-ter Ordnung von

$$\mathfrak{G}_i = \frac{1}{2} \frac{\partial \gamma_{\alpha\beta}}{\partial x^i} (\varkappa \mathfrak{T}^{\alpha\beta} - \mathfrak{G}^{\alpha\beta}) + \varkappa F_{i\alpha} \frac{\partial \mathfrak{F}^{\alpha\beta}}{\partial x^\beta} \tag{21}$$

dargestellt wird. Dementsprechend ist

$$-4\pi A^{\cdots} \frac{\partial \Omega_i^k}{\partial x^k} = \left\{ \frac{\partial}{\partial x^k} \sum \left(2 \int u^{[\cdot} f^{\cdots]} \frac{\overline{U}_i^k}{n} d\tau_3 - 4\pi A^{\cdots} \alpha_i^k \right) - \sum 2 \int u^{[\cdot} f^{\cdots]} \frac{\overline{G}_i}{n} d\tau_3 \right\}_{\varepsilon \to 0}. \tag{22}$$

Die Integrale beziehen sich auf das Röhreninnere.

* Vgl. Weyl, l. c. § 38.

Die Formeln (19), (22) wollen wir benutzen, um die Spaltung der Potentiale in zwei Summanden, die durch (17) angedeutet wurde, wirklich durchzuführen. Wir werden uns folgenden Satzes bedienen:

Ist Gleichung $\Box \psi = 0$ für die ganze Welt, mit Ausnahme der Materielinien, erfüllt, und wächst die sonst absolut glatte, wenn sämtliche $|n|$ unendlich groß werden, verschwindende Funktion ψ in den Umgebungen der Materielinien langsamer als $n^{-(k+1)}$ $(k \geqq 0)$, so ist

$$\psi = \sum \left\{ \frac{X(s)}{n} + \frac{\partial}{\partial x^\lambda} \frac{X^\lambda(s)}{n} + \cdots + \frac{\partial^m}{\partial x^{\lambda_1} \ldots \partial x^{\lambda_m}} \frac{X^{\lambda_1 \ldots \lambda_m}(s)}{n} \right\} \quad (23)$$
$$(k - 1 < m \leqq k).$$

Kann kein endliches k angegeben werden, so ist $m = \infty$ zu setzen. Das Summenzeichen umfaßt alle Materielinien*.

Der Satz gilt unter der Voraussetzung, daß die Ableitungsordnung der Entwicklungsglieder nicht herabgesetzt werden kann. So darf z. B. $\frac{\partial}{\partial x^\lambda} \frac{f(s) u^\lambda}{n}$ nicht in dieser Gestalt, sondern als $\frac{\dot{f}(s)}{n}$ geschrieben werden.

Wir setzen nun voraus, daß die Ausdrücke in runden Klammern in den Formeln (19), (22), die jedenfalls (für $\varepsilon = 0$) die Entwicklung (23) haben, mit dem zweiten Glied dieser Entwicklung anfangen, daß also das Glied vom Typus X/n bei ihnen fehlt. Das kann immer erzielt werden, nämlich durch geeignete Wahl der α_i, α_{ik}, die ja nur bis auf ein Glied vom Typus X/n durch die Eindeutigkeitskriterien bestimmt sind. In nullter Näherung ($W_i = 0$) ist $e_i = e u_i$ (§ 4), wobei e, bis auf einen konstanten Faktor, die Ladung bedeutet. Aus der Lösung der Gravitationsgleichungen in erster Näherung (§ 7) sieht man leicht ein, daß m_{ik} den Summanden $M u_i u_k$ enthält, wo M, bis auf einen konstanten Faktor, die Masse bedeutet. Ob zu diesen Bestandteilen von e_i, m_{ik} noch weitere Summanden hinzukommen, wenn wir an unserer Bestimmungsweise von Ω_i und Ω_{ik} festhalten, wollen wir nicht untersuchen. Jedenfalls sind die Größen $(e_i u^i)$ und $(m_{ik} u^i u^k)$ *im statischen Falle* (für das isolierte Teilchen) nichtverschwindende Konstanten, die zusammen für Masse und Ladung bestimmend sind.

---

* Der Beweis wird in einer demnächst erscheinenden Arbeit des Verfassers gegeben. Er stützt sich auf eine Erweiterung des Kirchhoffschen Integralsatzes.

Die durch Formel (17) angedeutete und jetzt wirklich durchgeführte Spaltung der Potentiale wollen wir durch die symbolische Beziehung

$$(\varphi, \psi) = (e, M \,|\, \Omega) \tag{24}$$

ausdrücken.

III. Wir sind nunmehr imstande, die beiden weiteren Probleme, der *überzähligen Gleichungen* und der *Konstanz von Ladung und Masse*, in Angriff zu nehmen. Wir wollen zunächst das erste Problem erledigen: es soll bewiesen werden, daß die Normierungen (6) zu keinen überzähligen Gleichungen führen (vgl. § 8). Der Beweis ist erbracht, wenn man folgende Formeln als richtig feststellt (die Summen erstrecken sich über alle Materielinien):

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \Omega^k}{\partial x^k} &= \sum\left[\frac{Y(s)}{n} + \frac{\partial}{\partial x^a}\,\frac{Y^a(s)}{n}\right], \\ \frac{\partial \Omega_i^k}{\partial x^k} &= \sum\left[\frac{Z_i(s)}{n} + \frac{\partial}{\partial x^a}\,\frac{Z_i^a(s)}{n}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Denn die unabhängigen Feldgleichungen lassen uns die nähere Wahl von e_i und m_{ik} in den Formeln (17) frei, und man kann die Potentiale den Normierungen anpassen. Es ergeben sich die Gleichungen (§ 4)

$$\left.\begin{aligned} e_i + Y_i &= \varepsilon u_i, \qquad \frac{d\varepsilon}{ds} + Y = 0; \\ m_i^k + Z_i^k &= \mu u_i u^k, \quad \frac{d}{ds}(\mu u_i) + Z_i = 0. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Die nachstehenden einfachen Sätze werden uns die Erkenntnis vermitteln, daß man das Bestehen von Gleichungen (25) mit Sicherheit erwarten darf.

Satz 1. Die exakten Potentialwerte φ_i, ψ_{ik} erfüllen in allen Weltpunkten dicht bis an die Materielinien die (in bezug auf die euklidische Hilfsmetrik gebildeten) Gleichungen

$$\Box\left(\frac{\partial \varphi^i}{\partial x^i}\right) = 0, \quad \Box\left(\frac{\partial \psi_i^k}{\partial x^k}\right) = 0. \tag{27}$$

Das folgt aus der früher gemachten Bemerkung, daß man die exakten Feldgleichungen immer auf die Gestalt (16), (6) bringen kann, und zwar gleichzeitig in allen Weltpunkten bis an die Materielinien, und daß die Divergenzbeziehungen (11), (14) dicht bis an die Materielinien richtig bleiben. Die Gleichungen (27) entstehen durch Divergenzbildung aus den Gleichungen (16).

Satz 2. Die exakten Werte der Größen Ω_i, Ω_{ik} erfüllen die Beziehungen (25).

Das folgt aus dem Satz 1 und aus der Entwicklungsformel (23), wenn man das Verhalten der Ableitungen von Ω_i, Ω_{ik} in der Umgebung einer Materielinie berücksichtigt. Nach unserer *Grundannahme* wachsen die γ_{ik}, also auch die Ω_{ik}, für $n \to 0$ wie n^{-2}. Aber die Glieder, die wie n^{-2} wachsen, ergeben zusammen die statische Lösung des Einteilchenproblems, und diese genügt den normierenden Gleichungen identisch. Mithin wächst die Divergenz von Ω_i^k langsamer als n^{-3}, für $n \to 0$. Die Ω_i wachsen für $n \to 0$ so wie φ_i, d. h. wie n^{-1}, die Divergenz von Ω^k wächst also höchstens wie n^{-2}. Entwickelt man die Divergenzen nach der Formel (23), so darf man $m = 1$ setzen.

Der Satz bezieht sich auf exakte Größen. Daß auch für Näherungen beliebiger Ordnung die Beziehungen (25) bestehen, folgt aus der vorausgesetzten Entwickelbarkeit nach den Potenzen der Gravitationskonstanten $\varkappa$ *als Variablen.* Denn das Restglied, das von höherer Ordnung in bezug auf $\varkappa$ ist, als der gerade ins Auge gefaßte Entwicklungsabschnitt, könnte einen Verstoß gegen die Form (25) nicht ausglätten.

Wir können also auf keine überzähligen Gleichungen stoßen, möge die Näherung noch so weit getrieben werden. Dafür bürgt der Verlauf von den exakten Potentialwerten um die Materielinien, der im theoretischen Teilchenbild als Korrelat der freien Bewegbarkeit angesehen werden kann. Diesem Verlauf von niedrigster Unendlichkeitsordnung zufolge bleibt das Teilchen auch in dynamischen Verhältnissen „rund" genug, um durch die Felder den Weg zu finden, ohne Gefahr zu laufen, unterwegs auf blinde Mauern zu stoßen.

Zum Problem der Konstanz von Ladung und Masse führen uns die Gleichungen (26) in zwingender Weise. Von den beiden Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} &\frac{de}{ds} + \frac{d(Y^i u_i)}{ds} + Y = 0, \quad e = e_i u^i, \\ &\frac{d(M u_i)}{ds} + \frac{d(Z_i^k u_k)}{ds} + Z_i = 0, \quad M = m_{ik} u^i u^k \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

fassen wir beispielsweise die zweite ins Auge! Es folgt aus ihr

$$\frac{dM}{ds} + u^i \frac{d(Z_i^k u_k)}{ds} + Z_i u^i = 0$$

und daher

$$M = F(s) + \text{const}, \quad F(s) = \int_{s_0}^{s} \left(\frac{d(Z_i^k u_k)}{ds} + Z_i \right) u^i \, ds.$$

Im statischen Einteilchenproblem ist M, wegen der Spaltung (24), eine Konstante, die neben der Ladung die statischen Potentiale beherrscht. Kann nun $F(s)$ so bestimmt werden, daß es jedesmal verschwindet, sobald das Teilchen in einen isolierten (statischen) Zustand übergeht (d. h. von allen übrigen Teilchen sich unendlich entfernt), so ist M *integrierbar*, d. h. für zwei isolierte Zustände gleich und unabhängig von der Zwischengeschichte. Ist auch e integrierbar, so sind die statischen Potentiale des isolierten Teilchens immer von denselben Konstanten beherrscht, unabhängig von der Vorgeschichte des Teilchens. Trifft aber die Voraussetzung der Integrierbarkeit nicht zu, so bleiben e, M im statischen isolierten Zustand zwar konstant, sind aber nicht den Konstanten e, M eines anderen isolierten Zustandes gleich, wenn die Zwischengeschichte des Teilchens keine statische ist. Es stehen uns keine Bestimmungsstücke zur Verfügung mehr, um dieser Eventualität zu entgehen, wenn sie einmal eintritt: die Rechnung ist zwangsläufig.

Weiteres über das Verhalten von e ergibt sich aus der Gleichung (19), die man zufolge der Spaltung (24) in der Gestalt erhält:

$$\frac{\partial \Omega^k}{\partial x^k} = \sum \frac{\partial}{\partial x^k} \left(\frac{\partial}{\partial x^\lambda} \frac{X^{\lambda k}}{n} + \cdots \right).$$

Das Glied vom Typus X/n fehlt in der eingeklammerten Entwicklung. Es genügt, wenn wir nur das aufgeschriebene Glied untersuchen: weitere Glieder, wenn es solche gibt, erledigt man in ähnlicher Weise. Wir brauchen nur den symmetrischen Teil von $X^{\lambda k}$ zu berücksichtigen. In der Zerlegung

$$X^{\lambda k} = A u^\lambda u^k + A^\lambda u^k + A^k u^\lambda + A^{\lambda k}, \quad A^\lambda u_\lambda = (A^{\lambda k} u_\lambda) = 0$$

muß $A = 0$, $(A^\lambda) = 0$ sein, denn sonst würden Glieder vom Typus X/n in der eingeklammerten Entwicklung vorkommen. Da aber die rechten Seiten von (25) keine „irreduziblen" Glieder mit partiellen Ableitungen zweiter Ordnung enthalten dürfen, so ist auch $(A^{\lambda k}) = 0$. Für die Größen der Gleichung (25) haben wir $\mathbf{Y} = (Y^i) = 0$, also nach (28)

$$e = \text{const}.$$

Wenn dem ersten Entwicklungsglied noch weitere folgen, so können die A von Null verschieden sein, sie müssen aber mit den entsprechenden Größen aus den weiteren Gliedern sich zu Null ergänzen.

Es ist zu beachten, daß die Spaltung (24) in unserem Beweis eine fundamentale Rolle spielt. Auch für ein nicht integrierbares e folgt aus $e = F(s) +$ const der Schluß $\eta =$ const mit $\eta = e - F$. Die Spaltung (24) hat gerade die Aufgabe, einen Trugschluß $\eta =$ Ladung $=$ const zu verhindern. Was Ladung ist, darf nach den statischen Potentialen, nicht nach deren Divergenzen beurteilt werden. Zur Durchführung der Spaltung haben wir tatsächlich Größen benutzt, die der Operation der Divergenzbildung unterliegen und für Potentiale berechnet werden können.

Das Verhalten von M wollen wir durch Gleichung

$$\dot{M} + Z_i u^i = 0 \tag{29}$$

charakterisieren. Sie ergibt sich aus (28), wenn man die Bedingung $Z_i^a u_a = 0$ als erfüllt annimmt. Diese Annahme ist erlaubt, denn die Komponente $Z_i^a u_a u^k$ von Z_i^k liefert einen Betrag vom Typus X/n, den man zu Z_i/n rechnen kann. Näher wird (Z_i) durch Gleichung (22) bestimmt. In ihr kommt die Divergenz des Ausdrucks in runden Klammern vor, die keinen Beitrag vom Typus X/n zu liefern vermag. Man beweist es genau so, wie für (19), indem man die Spaltung (24) berücksichtigt. Einen Beitrag zu Z_i kann nur die zweite Summe in (22) liefern. Die Integrabilität von M ist mithin von den Größen

$$\int u^{[\cdot} f^{\cdot\cdot]} \frac{\overline{G}_i}{n} d\tau_3 \tag{30}$$

abhängig. Man kann $(\overline{U}_i^k)$ so gestalten, daß der Ausdruck in runden Klammern in Formel (21) für $\varepsilon \to 0$ endlich bleibt. Wir müssen sogar annehmen, daß $(\overline{U}_i^k)$ gerade in dieser Weise gewählt ist, denn sonst müßten wir die Spaltung etwas anders definieren. Dann ist auch (30) für $\varepsilon \to 0$ endlich, und man sieht leicht ein, daß

$$\frac{1}{2\pi} A^{\cdot\cdot\cdot} Z_i u^i = u^i \int u^{[\cdot} f^{\cdot\cdot]} \overline{G}_i d\tau_3 \tag{31}$$

ist. Im statischen Falle kann man $u^0 \neq 0$, die übrigen $u^i = 0$, den fingierten Strom als zu (u^i) proportional voraussetzen. Dann ist

$$\frac{\partial \gamma_{\alpha\beta}}{\partial x^i} u^i = 0,$$

da es zur zeitlichen Ableitung proportional ist, und wir haben nach (21) $\mathfrak{G}_i u^i = 0$. Auch in erster Näherung des allgemeinen dynamischen Problems ist $M =$ const (§ 7), wobei M die Massenkonstante des statischen Problems ist. Das durch unsere Spaltung bestimmte M hat in erster Näherung

dieselbe Bedeutung. *Ob in den weiteren Näherungen unser M konstant oder wenigstens integrabel ist, bleibt eine offene Frage.*

Der Beweis, den wir für e durchzuführen vermochten, gelingt nicht für M, weil in den Gleichungen (20) rechts die G_i vorkommen, wenn man zu fingierten Ausfüllungen übergeht. Man würde vielleicht versuchen, zur Bildung der fingierten Ausfüllung die linke Seite von (12) zu benutzen, die *ja identisch verschwindende* Divergenz hat und die offensichtlich an U_i^k regulär angeschlossen werden kann, da sie außerhalb der Röhren U_i^k gleich ist. Den Schluß daraus zu ziehen, daß M integrierbar ist, hieße in einen logischen Zirkel gelangen. Wir können nur dann mit Sicherheit behaupten, daß die linke Seite von (12) an U_i^k regulär anschließt, wenn Gleichungen (12) außerhalb der Röhren wirklich bestehen. Dazu ist aber nötig, daß ψ_{ik} nicht nur die unabhängigen Feldgleichungen (16), sondern auch die Normierungen (6) erfüllen. Die Normierungen, die zu den mechanischen Gleichungen führen, sind nur für die Gesamtwerte (17), die von M abhängen, erfüllt (nicht aber für die abgespaltenen Ω_{ik}). Setzt man nun U_i^k durch die linke Seite von (12) fort, so läßt man die Masse, die wir durch die Spaltung (24) aus der fingierten Ausfüllung ausgeschieden und entfernt haben, wieder darein hineinschleichen, und man kann nur eine Beziehung von der Art $\dot{M} = \dot{M}$ gewinnen.

Wenn man, anstatt der Gleichungen (2), allgemeinere elektromagnetische Gleichungen zugrunde legt, z. B. die Weylschen Gleichungen

$$\mathfrak{s}^i \equiv \frac{\partial \mathfrak{F}^{ik}}{\partial x^k} + \beta \sqrt{g}\, g^{ik} \varphi_k = 0, \quad \beta = \text{const}$$

(g, g^{ik} beziehen sich auf die wirkliche Metrik), so geht die *identische* Beziehung $\frac{\partial \mathfrak{s}^i}{\partial x^i} = 0$ im allgemeinen verloren, mit ihr aber zugleich die Möglichkeit, die Konstanz (oder die Integrabilität) von e nach unserem Vorgang zu beweisen. Man darf wohl annehmen, daß in einer Feldphysik, die Verallgemeinerungen der Maxwell-Einsteinschen Gleichungen zugrunde legt, die charakteristischen Konstanten e, M des isolierten Teilchens nicht integrierbar sind, *es sei denn, daß sie ganz spezielle numerische Werte haben.* Daß die Feldgleichungen (2), (3) erweitert werden dürfen, folgt schon aus dem Problem der Bedingungen im Unendlichen, da dies Problem nur unter Zugrundelegung einer geeigneten, von unserer bisherigen sicher verschiedenen Kosmologie befriedigende Behandlung finden kann.

IV. Wir haben bisher angenommen, daß in unseren retardierten Potentialen die Integranden auf dem Vergangenheitssaum des integrierenden

Lichtkegels so rasch verschwinden, wie es zur Rechtfertigung unserer Integrale nötig ist. Eine nähere Untersuchung der Frage, ob diesen Integralen irgendein Sinn zukommt, wenn man auf die „Kosmogonie des ursprünglich parallelen Teilchenregens" (in vierdimensionaler Bedeutung) verzichtet, blieb indessen aus. Die Antwort, die in den weiteren Mitteilungen des Verfassers ihre Darstellung finden wird, läßt sich folgendermaßen charakterisieren.

1. *Der Untergrund.* Die de Sittersche Fläche (*der Weltglobus*).

2. *Die Weltausdehnung* wird von den Nullkegeln überdeckt, die von den Punkten einer zeitartigen geodätischen Linie in die Zukunft ausstrahlen (*das Weylsche Gebiet**).

3. *Die Lösungsmethode.* Linearisierung der Feldgleichungen auf de Sitterschem Untergrund, dann Zurückführung auf Fredholmsche Integralgleichungen.

4. *Die Randbedingungen.* Das Weylsche Gebiet ist von einem Nullkegel — *dem Randkegel* — begrenzt. Auf dem Randkegel sollen die Potentiale verschwinden.

Die Potentiale lassen sich so bestimmen, daß sie nur auf den Materielinien singulär werden, sonst aber *absolut glatt*, d. h. stetig samt ihren Ableitungen beliebiger Ordnung, sind. Auf dem Randkegel laufen sie in absolut glatter Weise in den Untergrund aus. Unsere bisherigen retardierten Potentiale mit ihrem unendlichen Integrationsgebiet erweisen sich als inkorrekt, doch aber nützlich. Die auf sie gegründete Mechanik läßt sich nämlich rechtfertigen.

Die Materielinien zeigen einen Verlauf, der um so mehr sich dem Weylschen „Bündel der von Anfang in Wirkungszusammenhang stehenden geodätischen Linien" anschmiegt, je mehr man sich in die Vergangenheit vertieft. Das Weylsche Bündel ist eine Wiedergabe der Weylschen These, „daß die Welt aus der ewigen Ruhe geboren ist". Unsere Weltlinien stehen auch „von Anfang" in Wirkungszusammenhang. Wir wollen besser sagen, daß *die Materie zum selben Weltkörper gehört.* So gehört ein Planet und die Sonne, um welche er auf im Endlichen liegender Bahn kreist, zum selben Weltkörper: ihre Weltlinien, in die Vergangenheit fortgesetzt, bleiben immer in demselben Weylschen Gebiet. Unsere Materielinien sind aber keine geodätischen Linien. Daß sie gegen solche am Vergangenheitsraum des Weltglobus konvergieren, ist lediglich ein Resultat der *Zeitperspektive.* Das hängt damit zusammen, daß die Lichtkegel um so stärker auf eine

* Weyl, l. c. S. 295.

zeitartige Richtung zusammenschrumpfen, je tiefer man auf dem Weltglobus in die Vergangenheit schreitet. Man kann aber durch geeignete Abbildung des Weltglobus auf sich selbst die tiefe Vergangenheit in den „breiteren" Teil des Weylschen Gebiets übertragen. Durch solche „Wiederaufführung des einst gespielten Weltfilms" wird der Effekt der Zeitperspektive zerstört, eine nichtgeodätische Materielinie als solche erkennbar*. Wir haben keine Not, eine modernisierte Kosmogonie des anfänglich parallelen Teilchenregens der Epikuräer anzunehmen, wie es die ältere Elektronik tat, um die retardierten Potentiale zu rechtfertigen. Zufolge der kosmologischen Fassung lischt die unendliche Vergangenheit in ihren Einflüssen auf die Gegenwart auch dann aus, wenn sie keine statische gewesen war.

Das Korrelat der ausgezeichneten Zeitrichtung Vergangenheit → Zukunft erblicken wir in der besonderen gegenseitigen Beziehung zwischen den ordinären Nullkegeln und dem Randkegel. Nur die gegen den „schmalen" Saum des Weylschen Gebiets geöffneten Nullkegel schneiden den Randkegel. Davon, ob sie ihn schneiden, ist aber die Existenz der Lösungen abhängig. Die Willkür, die in der Wahl der *retardierten* Potentiale steckte, wird auf diese Weise beseitigt.

Die Leistungen der skizzierten kosmologischen Fassung sind also: 1. Verwerfung der statischen Vorgeschichte aller Materie; 2. Feststellung eines Zusammenhangs zwischen der „retardierten" Kausalstruktur und der Gestalt des Existenzgebiets der Feldlösungen. Die Grundideen scheinen einfach genug zu sein, um von den künftigen Erweiterungen der Maxwell-Einsteinschen Feldtheorie unberührt bleiben zu können.

Die kosmologischen Gesichtspunkte werden sich auch im Problem der Teilchenkonstanten geltend machen. Man wird wohl annehmen dürfen, daß für *nicht speziell gewählte* statische Konstanten e, M die Ausdrücke $\dot{e}$, $\dot{M}$ nicht verschwinden (es sei denn, daß statische Verhältnisse herrschen) und von der Weltkrümmung abhängen. Wie man die Nichtintegrierbarkeit von e und M zu einer *dynamischen Theorie der Teilchenkonstanten* entwickeln kann, wollen wir an einem konkreten Beispiel erläutern (es kommt nur auf den Hauptgedanken an, wir behaupten keineswegs, daß unser Beispiel der Wirklichkeit entspricht). Es sei

$$\dot{e} = A(e^2)\,\dot{u}^a\,\dot{u}_a\,e + \cdots,\quad \dot{M} = B(M,e)\,\dot{u}^a\,\dot{u}_a\,M + \cdots \quad (m\text{-te Näherung}). \tag{32}$$

* Durch die inverse Operation („Herunterziehen des Weltfilms") wird die verflossene Ewigkeit *erzeugt* (potentielle, nicht aktuelle Ewigkeit), die dem Ursprungsprinzip von Hermann Cohen entspricht.

Wir nehmen an, daß A, B rationale Funktionen von e^2 bzw. von M, e sind, wobei als Koeffizienten nur Zahlen und Weltkonstanten vorkommen. Die explizit aufgeschriebenen Ausdrücke auf den rechten Seiten sind als *vorherrschende Glieder* (neben anderen von geringerem Betrag) gedacht. Der Bewegungszustand wird durch die einfachste mit (u^i) gebildete dynamische Invariante repräsentiert; sie ist wesentlich negativ. Eigentlich dürften auf den rechten Seiten, anstatt e, M, deren Näherungen vorangehender Stufen vorkommen. Der von uns begangene Fehler ist aber mindestens von $(m+1)$-ter Ordnung. Wir wollen voraussetzen, daß die Gleichung $A = 0$ eine positive Wurzel $e^2 = E^2$ hat und daß dem Wert $e = -E$ die Wurzel M_1, dem Wert $e = +E$ die Wurzel M_2 der Gleichung $B = 0$ entspricht $(0 < M_1 < M_2)$. Es seien die Vorzeichen von A, B für verschiedene Werte der Variablen e, M so beschaffen, daß die Wertepaare $(-E, M_1)$, $(+E, M_2)$ immer als Endziel der Veränderung von e, M, nach (32), vorkommen (wenn man die vorherrschenden Glieder allein berücksichtigt). Aus der Darstellung

$$M = \text{const.}\ e^{B(\dot{u}\dot{u})} + \cdots \quad (e = \text{Basis der natürlichen Logarithmen})$$

und einer analogen für die statische Konstante e sieht man ein, daß die Ausdrücke $A(\dot{u}\dot{u})$, $B(\dot{u}\dot{u})$, wegen ihrer vorherrschenden Stellung in den Exponenten, eine *regulierende Wirkung* ausüben. Bei dynamischen Änderungen von e, M bewirken die Exponenten, *da* $(\dot{u}\dot{u})$, *dem Vorzeichen nach, vom Bewegungszustand unabhängig ist*, eine konservative Tendenz und lassen nur unbedeutende Schwankungen um die Wertepaare $(-E, M_1)$, $(+E, M_2)$ zu. Die vorherrschenden Exponenten liefern nur *ein* Gleichungspaar $A = 0$, $B = 0$ zur Bestimmung von e, M, eine Überbestimmtheit ist unmöglich.

Die Idee der dynamischen Konstantentheorie wird hoffentlich als Kriterium zur Beurteilung neuer Feldtheorien und als Richtlinie bei Erweiterungsversuchen breite Verwendung finden.

Zusammenfassung.

A. Die Näherungssysteme, die man aus den Maxwell-Einsteinschen Feldgleichungen durch Entwicklung nach der Gravitationskonstanten gewinnt, liefern keine eindeutig bestimmten Potentiale, solange ein rechnerisches Eindringen in die Röhrengebiete, in welchen unsere Entwicklung ungültig wird, untersagt bleibt. Man gelangt zu eindeutig bestimmten Potentialen, indem man die Singularitätsauffassung der Materie zugrunde legt, das Unendlichwerden der exakten Potentiale in der Umgebung der

Materielinien als von niedrigster erlaubter Ordnung annimmt, einen Anschluß an die statische Lösung für das isolierte Teilchen fordert und Dipole dynamischen Ursprungs ausschließt.

B. Mit einem Schlag wird auf diese Weise die Eindeutigkeit gesichert und die Möglichkeit ausgeschlossen, daß überzählige mechanische Gleichungen vorkommen (man könnte solche Gleichungen als Ergebnis des Einpassens der eindimensionalen Materielinie in den vierdimensionalen Feldverlauf erwarten).

C. Von nun ab haben wir keine freien Bestimmungsstücke in den Potentialen zur Verfügung, die Rechnungen werden zwangläufig, wir können die Unveränderlichkeit der statischen Teilchenkonstanten beim Durchgang des Teilchens durch Felder nicht sichern. Es läßt sich die Konstanz der Ladung beweisen, nicht aber der Masse. Für erweiterte (etwa kosmologische) Feldgleichungen wird man nicht integrierbare, d. h. für zwei statische Zustände mit dynamischer Zwischengeschichte nicht dieselben Konstanten des isolierten Teilchens erwarten dürfen, es sei denn, daß ganz spezielle numerische Beziehungen vorkommen.

D. Will man von der Voraussetzung statischer Vorgeschichte der Materie sich losmachen und doch zu endlichen, von der unendlichen Vergangenheit unabhängigen Potentialwerten gelangen, so darf man den Feldgleichungen eine kosmologische Fassung geben. Einführung eines de Sitterschen Untergrundes, auf welchem die Welt das Weylsche, durch das Bündel „von Anfang kausal zusammenhängender geodätischer Linien" bedeckte Gebiet einnimmt, löst die Aufgabe und liefert, darüber hinaus, eine Auffassung der „retardierten" Kausalstruktur als einer Abspiegelung der zeitlichen Asymmetrie des Existenzbereichs unserer Lösungen, die in den de Sitterschen Untergrund absolut glatt auslaufen.

E. Die Nichtintegrierbarkeit von e, M kann zum Aufbau einer dynamischen Theorie der Materiekonstanten verwertet werden, unter Zugrundelegung des folgenden Gedankens: die dynamische Laufbahn des Teilchens wirkt auf e, M so ein, daß sie immer den Wertepaaren $(-E, M_1)$, $(+E, M_2)$ sehr nahe bleiben.

Warschau, März 1931.

Über Entladungen in reinem Wasserdampf.

Von **Siegfried Franck** in Freiberg (Sachsen).

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 25. März 1931.)

Es werden Anfangs- und Glimmgrenzspannungen in reinem Wasserdampf von 100° C bei Atmosphärendruck untersucht. Elektrodenformen sind Ebenen, Kugeln und Spitzen gegen Ebene. Die Anfangsspannung liegt etwa 8% höher als in Luft. Polaritätseffekte sind gering, wie auch Strom-Spannungskurven ergeben; dagegen sehr groß bei der Glimmgrenzspannung.

Frühere Untersuchungen über den Einfluß des Wasserdampfgehalts auf die Anfangsspannung der Luft bei Atmosphärendruck* gaben Veranlassung, Anfangs- und Glimmgrenz- (Funken-) Spannungen, insbesondere auch Polaritätseffekte, im reinen Wasserdampf bei höheren Drucken zu untersuchen. Ausreichende Messungen lagen nicht vor. Die älteste Untersuchung stammt von Natterer**, der qualitativ zwischen Platinspitzen die Schlagweite eines kleinen Induktoriums in verschiedenen Gasen, darunter auch in Wasserdampf von 130° C, bei Atmosphärendruck untersuchte; seine Messungen lassen sich aus Genauigkeitsgründen nicht verwenden, doch zeigt sich bei Vergleich mit gleicher Gasdichte im Mittel eine wenig (etwa 3%) höhere Funkenspannung des Wasserdampfs gegenüber Stickstoff, der wiederum etwa 4% höher liegt als Luft, so daß sich für Wasserdampf eine etwa 7% höhere Funkenspannung als für Luft ergibt. Später hat Bouty*** bei elektrodenlosen Entladungen in einem abgeschlossenen Glasgefäß bei Drucken kleiner als 5 mm Hg und Zimmertemperatur eine etwa 20% größere Entladespannung als in Luft gemessen. Ebenfalls bei kleinen Drucken (bis 15 mm Hg) und Zimmertemperatur bei Kugelelektroden von 2 cm Durchmesser findet Strohhäcker**** ein anomales Verhalten der Wasserdampfentladungen gegenüber Luft. Unter 6 mm Druck liegt die Anfangsspannung höher als in äußerst trockener Luft, wobei eigentümliche Wendepunkte auf Ionenumlagerungs- oder Neuanlagerungserscheinungen hinweisen, über 6 mm Hg tiefer (bei 15 mm Druck etwa 8%). Die Gültigkeit des Paschenschen† Gesetzes wird in diesem Bereich bestätigt. Nach

---

* S. Franck, Arch. f. Elektrot. **21**, 318, 1928.
** K. Natterer, Wiedemanns Ann. **38**, 663, 1889.
*** E. Bouty, C. R. **131**, 443, 1900.
**** J. Strohhäcker, ZS. f. Phys. **27**, 83, 1924.
† F. Paschen, Wiedemanns Ann. **37**, 69, 1889.

Abschluß der im folgenden beschriebenen Versuche hat Weichelt* Anfangsspannungen in Wasserdampf von 115 bis 160° C bei Atmosphärendruck mit Kugelelektroden von 4 cm Durchmesser mitgeteilt, die bei Gleich- und Wechselspannungen im Mittel 16,6% höher liegen als in Luft.

Verfasser findet bei Atmosphärendruck und 100° C mit Ebenen- und Kugelelektroden eine etwa 8% größere Anfangsspannung als in Luft. Ganz andere Verhältnisse als in Luft zeigen sich aber bei ungleichen Elektroden (Spitze gegen Platte), die bisher noch nicht untersucht wurden. Das Verhältnis der positiven zur negativen Spitzenanfangsspannung ist viel kleiner als in Luft, die positive Anfangsspannung liegt tiefer, die negative höher. Die Polaritätseffekte sind also *geringer* als in Luft. Dazu werden Stromspannungskurven mitgeteilt, deren Eigenarten auch auf die große Elektronenaffinität, den geringen Unterschied der positiven und negativen

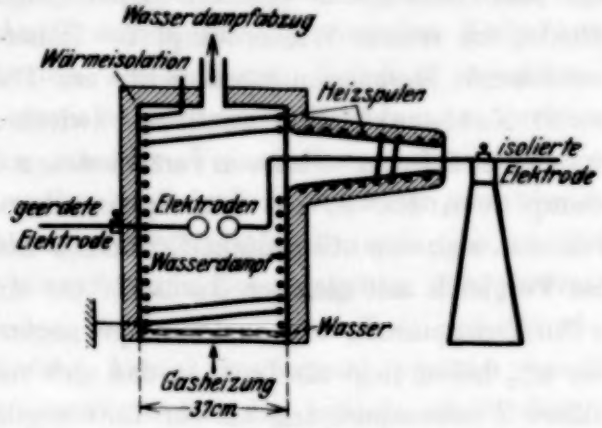


Fig. 1.
Versuchsgefäß mit gasförmiger Isolierung der einen Elektrode.

Beweglichkeit und das Überwiegen der positiven Beweglichkeit der Wasserdampfionen hindeuten. Bei der Funkenspannung als Glimmgrenzspannung zeigen sich dagegen *stärkere* Polaritätseffekte als in Luft, die negative Funkenspannung liegt etwa 25%, die positive etwa 13% höher als in Luft. Hier treten offenbar starke Raumladungseffekte auf.

1. Versuchsanordnung. Das hauptsächlich benutzte Versuchsgefäß für Messungen bei Atmosphärendruck ist in Fig. 1 angegeben. Da bei nahezu gesättigtem Wasserdampf gearbeitet wurde, machte die Isolierung der nicht geerdeten Elektrode Schwierigkeiten. Es bewährte sich eine rein gasförmige Isolierung, indem in einem längeren Ansatzrohr ein allmähliches Temperaturgefälle durch Heizspulen aufrechterhalten wurde; die Elektroden

* E. Weichelt, Phys. ZS. **32**, 182, 1931.

selbst waren zur Wasseroberfläche zu versenkt angeordnet. Es wurden ebene Messingelektroden mit Profilen nach Rogowski* (Durchmesser 70 mm), gleiche Messingkugeln von 5 cm Durchmesser und Spitze gegen Platte untersucht. Die eine Spitze hatte einen Öffnungswinkel von etwa 12^0, angesetzt an einen Messingdraht von 10 mm Durchmesser, und war vorn etwas abgerundet. Die andere Spitze (für die Stromspannungskurven) bestand aus einem Platindraht von 0,44 mm Durchmesser, der vorn halbkugelig abgerundet war. Als Platte diente eine stärkere Zinkscheibe von etwa 20 cm Durchmesser. Auch die Spitzenelektroden waren nach Fig. 1 immer wagerecht angeordnet, damit der Wasserdampf die Entladungsstrecke gleichmäßig durchzieht. Die Elektroden wurden durch ein Quarzglasfenster immer mit ultraviolettem Licht bestrahlt.

In Fig. 2 ist die Schaltung für Gleichspannung angegeben. Das Galvanometer G diente zur Anzeige der Anfangsspannung und Aufnahme der Strom-

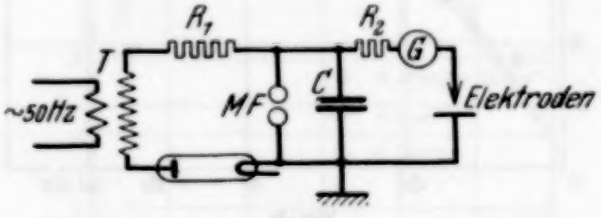


Fig. 2.
Schaltskizze für Gleichspannung. *MF* Meßfunkenstrecke.

kurven bei Spitze—Platte (Empfindlichkeit etwa $5 \cdot 10^{-8}$ Amp./mm). Außer Gleichspannung wurde auch Wechselspannung von 50 Hertz benutzt.

II. Anfangsspannung. In Fig. 3 sind die Anfangsspannungen in Wasserdampf bei ebenen Elektroden und Wechselspannung von 50 Hertz abhängig von dem Produkt aus Gasdichte und Schlagweite (δs) aufgetragen**. Gestrichelt ist der entsprechende Verlauf in normaler Luft nach den Mittelwertsbildungen von Schumann*** angegeben. Die Anfangsspannung von Wasserdampf von etwa 100^0 C liegt im Mittel etwa 7,5% höher als in Luft (Gasdichte $\delta = 0{,}755$, bezogen auf 760 mm Hg und $t = 20^0$ C).

Ein ähnlicher Verlauf ergab sich bei 5 cm-Kugeln (Fig. 4). Hier lag die Anfangsspannung im Wasserdampf im Mittel 8% höher als in Luft ($\delta = 0{,}752$).

---

* W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **12**, 1, 1923; W. Rogowski u. H. Rengier, ebenda **16**, 73, 1926; berechnet für die maximale Schlagweite $s = 2$ cm und $\varphi = 90^0$-Niveaufläche.

** Dem Paschenschen Gesetz entsprechend (siehe S. 409, Anm. †).

*** W. O. Schumann, Elektr. Durchbruchfeldstärke von Gasen, Berlin 1923.

In beiden Fällen verhält sich Wasserdampf qualitativ ähnlich wie Luft*. Eine höhere Anfangsspannung als in Luft geht auch parallel mit

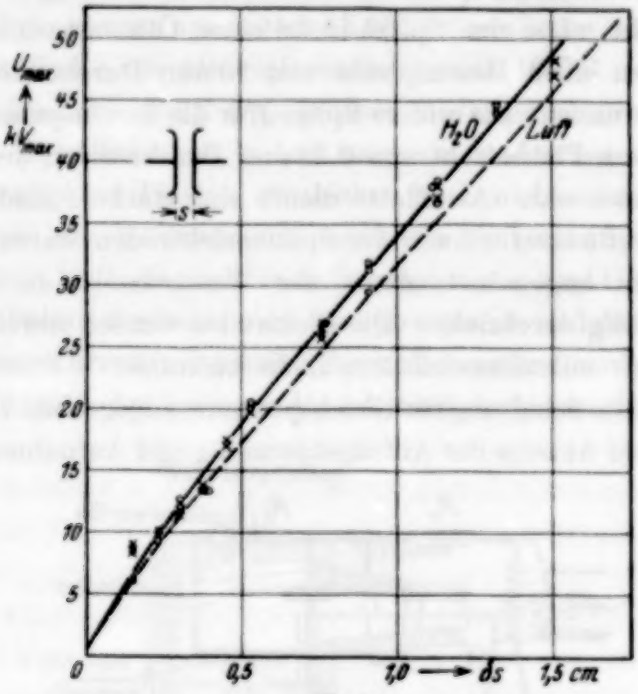


Fig. 3.
Anfangspannung in Wasserdampf und Luft bei ebenen Elektroden, abhängig vom Produkt aus Gasdichte δ und Schlagweite s
$\left(\text{Temperatur } t = 99 \text{ bis } 100^0\text{ C},\ b = 720 \text{ bis } 730 \text{ mm Hg},\ \delta = \frac{b \cdot 293}{760\,(273 + t)}\right)$.
Wechselspannung 50 Hz, ein Pol geerdet.

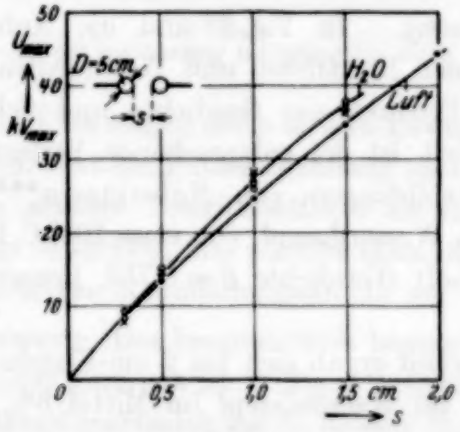


Fig. 4.
Anfangspannung in Wasserdampf und Luft bei gleichen Kugeln von 5 cm Durchmesser, abhängig von der Schlagweite s (Temperatur $t = 99^0$ C, $b = 725$ mm Hg, Gasdichte $\delta = 0{,}752$). Wechselspannung 50 Hz, ein Pol geerdet.

* Andere, nicht sichergestellte Versuche in einem kleineren Glasballon, der in einem heizbaren Ölbad stand, zeigten in einem Temperaturgebiet von etwa 30 bis 90° C bei annähernd Sättigungsdruck kleinere Anfangsspannungen

der größeren Ionisierungsspannung (13,2 Volt in Wasserdampf*, etwa 10 Volt in Luft). Ein merklich anderes Verhalten zeigt sich erst bei Versuchen mit sehr ungleichen Elektroden, wo Polaritätseffekte auftreten. Bei gleichen Elektroden können sich Polaritätseffekte nicht zeigen, außer bei ungleichen Potentialen sich nicht umhüllender Elektroden (z. B. ein Pol geerdet) und größeren Schlagweiten. Die Anfangsspannungen in Wasserdampf und Luft, abhängig von der Schlagweite mit Gleichspannung bei positiver und negativer Spitze (Messing, Öffnungswinkel

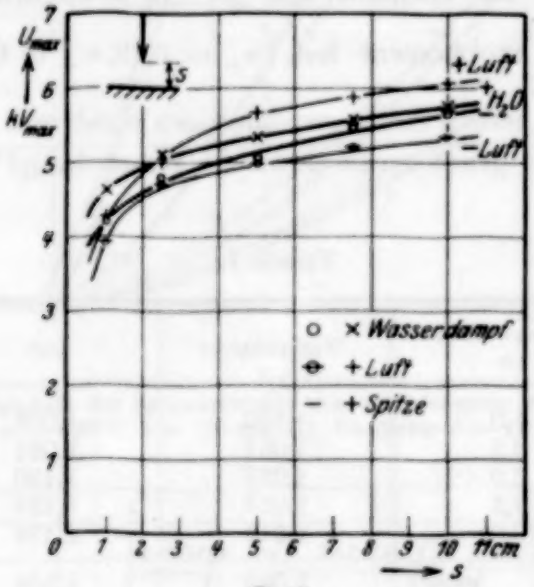


Fig. 5.
Anfangsspannung in Wasserdampf und Luft bei positiver und negativer Spitze gegen geerdete Platte, abhängig von der Schlagweite s (Temperatur $t = 100°$ C, $b = 720$ mm Hg, Gasdichte $\delta = 0{,}745$).

12°) gegen geerdete Platte sind in Fig. 5 aufgetragen (Gasdichte $\delta = 0{,}745$). Der Entladungsbeginn wurde mit einem Spiegelgalvanometer festgestellt. Man sieht, daß das Verhältnis U_+/U_- in Wasserdampf kleiner ist als in Luft; es ist in Tabelle 1 angegeben. U_+/U_- nimmt mit wachsender Schlagweite im Wasserdampf ab, in Luft zu. Die positive Anfangsspannung liegt bei größeren Schlagweiten tiefer, die negative höher als in Luft (bei $s > 5$ cm im Mittel 5,5 % tiefer und 5% höher).

---

als in Luft, bei 20 und 100° dagegen wie oben größere (bei 20° C etwa 6 bis 7%). Unter Verwendung von Kugeln $D = 1$ und 2 cm erwies sich das Townsendsche Ähnlichkeitsgesetz als gültig. Starker Einfluß der Bestrahlung wurde festgestellt.

* C. A. Mackay, Phys. Rev. **24**, 319, 1924. Vgl. auch den starken normalen Kathodenfall Platin—Wasserdampf von 469 Volt gegenüber Platin—Luft von etwa 350 Volt.

Bei größeren Schlagweiten sind jedenfalls die Polaritätseffekte *kleiner* als in Luft. Das steht in Einklang mit der großen Elektronenaffinität und dem geringen Unterschied der positiven und negativen Ionenbeweglichkeit des Wasserdampfs ($u_+ = 1{,}1$, $u_- = 0{,}95 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ für Wasserdampf von 100° *, $u_+ = 1{,}35$, $u_- = 1{,}82$ für trockene, $u_+ = 1{,}37$, $u_- = 1{,}51$ für feuchte Luft). Die negative Beweglichkeit ist sogar geringer als die positive ($u_-/u_+ = 0{,}86$). Zum Vergleich wurde ein Versuch mit Äthyläther-dampf ausgeführt, der ebenfalls sehr geringe Beweglichkeitsunterschiede und ein großes Dipolmoment hat $\left(u_+ = 0{,}19, u_- = 0{,}22 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}\right)$ **. Als Verhältnis der beiden Anfangsspannungen ergab sich $U_+/U_- = 1{,}047$ im Mittel, also fast genau so groß wie in Wasserdampf***.

Tabelle 1.

Schlagweite s cm	Wasserdampf	Luft
1,0	1,100	1,084
2,5	1,057	1,061
5,0	1,057	1,130
7,5	1,014	1,127
10,0	1,015	1,138
Mittel	1,048	1,108

III. Stromspannungskurven. Den geringen polaren Unterschied zeigen Stromspannungskurven noch deutlicher. Die Versuche wurden mit der Platinspitze ausgeführt. Fig. 6 und 7 zeigen bei verschiedenen Schlagweiten die Abhängigkeit des Stromes von der Spannung in Wasserdampf von etwa 100° C und Luft. In Luft ist der Strom bei derselben Spannung bei negativer Spitze immer bedeutend höher als bei positiver, z. B. bei $s = 10$ cm und $U = 20\ \text{kV}_{\text{max}}$ etwa 82%, noch stärker bei kleinen Schlagweiten. In Wasserdampf dagegen sind die Unterschiede sehr gering und überschreiten nicht 10%; zunächst ist der negative Spitzenstrom größer als der positive, bei höheren Spannungen dreht sich das Verhältnis um.

* K. Przibram, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 709, 1912.
** L. B. Loeb, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 428, 1925.
*** Eine Zunahme des Verhältnisses U_+/U_- mit der Elektronenaffinität scheint sich bei diesen Gasen nicht zu bestätigen; siehe R. Seeliger, Einführung in die Physik der Gasentladungen. Leipzig 1927, S. 139.

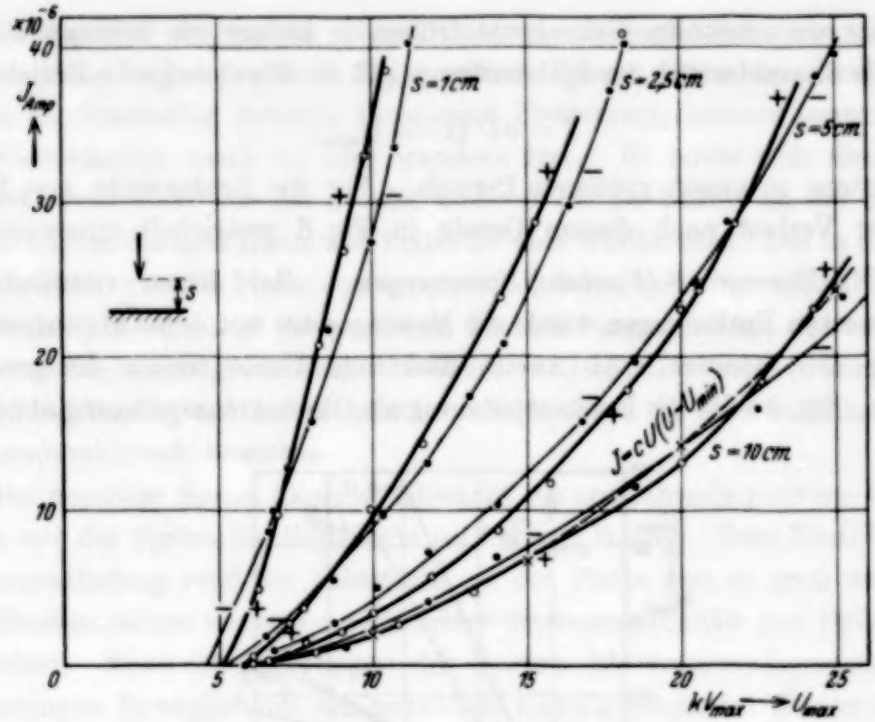


Fig. 6.
Die Abhängigkeit des Spitzenstromes von der Spannung in Wasserdampf ($t = 100°$ C, $b = 725$ mm Hg, Gasdichte $\delta = 0{,}748$).

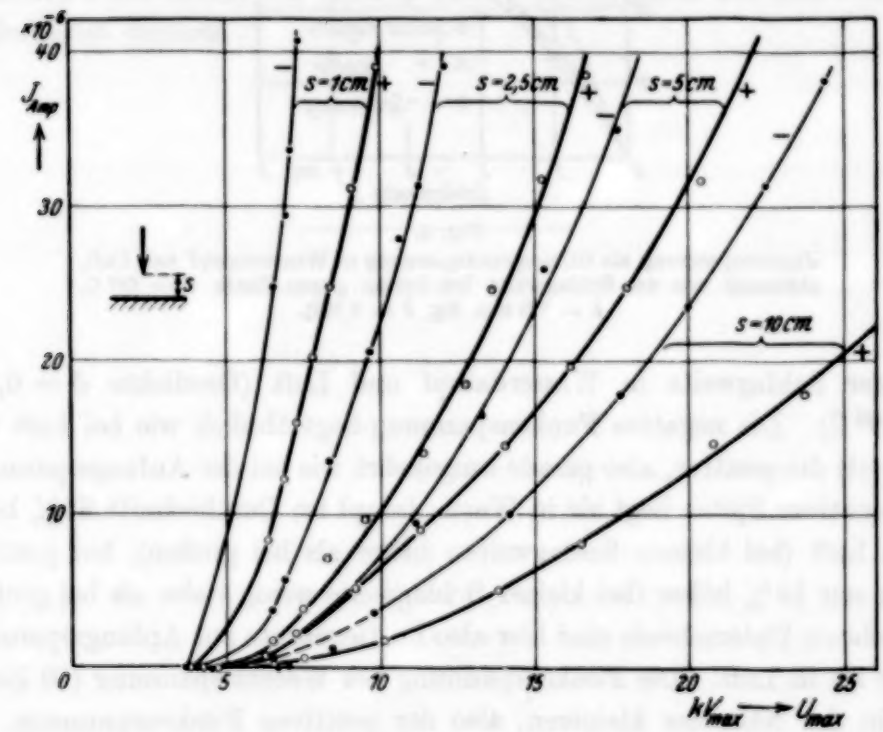


Fig. 7.
Die Abhängigkeit des Spitzenstromes von der Spannung in Luft ($t = 100°$ C, $b = 725$ mm Hg, Gasdichte $\delta = 0{,}748$).

die Kurven schneiden sich um so früher, je kleiner die Schlagweite ist. Für die Charakteristik des Spitzenstroms gilt die Warburgsche Beziehung*

$$i = cU\,(U - U_{\min})$$

wenigstens in einem größeren Bereich. Für die Schlagweite $s = 10$ cm ist der Verlauf nach diesem Gesetz in Fig. 6 gestrichelt eingezeichnet.

IV. Glimmgrenz- (Funken-) Spannungen. Bei diesen raumladungsbeschwerten Entladungen wurde die Messingspitze mit dem Öffnungswinkel 12° (S. 410) benutzt. Als zweite Elektrode diente wieder die geerdete Platte. Fig. 8 zeigt die Funkenspannung als Glimmgrenzspannung abhängig

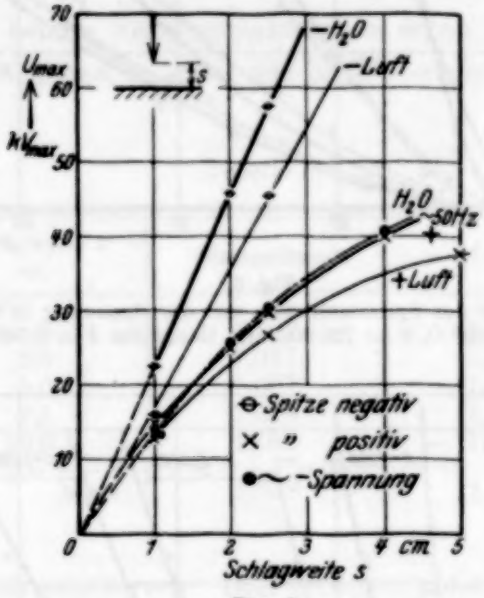


Fig. 8.
Funkenspannung als Glimmgrenzspannung in Wasserdampf und Luft, abhängig von der Schlagweite bei Spitze gegen Platte ($t = 99°$ C, $b = 728$ mm Hg, $\delta = 0{,}755$).

von der Schlagweite in Wasserdampf und Luft (Gasdichte $\delta = 0{,}755$, $t = 99°$ C). Die negative Funkenspannung liegt ähnlich wie bei Luft weit höher als die positive, also gerade umgekehrt wie bei der Anfangsspannung. Bei negativer Spitze liegt sie in Wasserdampf im Durchschnitt 25% höher als in Luft (bei kleinen Schlagweiten höher als bei großen), bei positiver Spitze nur 13% höher (bei kleiner Schlagweite wenig tiefer als bei großer). Die polaren Unterschiede sind hier also im Gegensatz zur Anfangsspannung *größer* als in Luft. Die Funkenspannung bei Wechselspannung (50 Hertz) liegt in der Nähe der kleineren, also der positiven Funkenspannung.

* E. Warburg, Wiedemanns Ann. **67**, 69, 1899.

Die Ursache der großen polaren Unterschiede liegt offenbar in starken Raumladungserscheinungen. Bei *positiver* Spitze entstehen durch die starke Stoßionisation positive Ionen und Elektronen; letztere lagern sich bei Wasserdampf rasch an oder wandern fort. Es bildet sich also eine positive Ionenwolke vor der Anode, wodurch die Feldstärke an der Spitze erniedrigt, im übrigen Raum zur Platte zu aber erhöht wird. Die in diesem starken Felde vor der Platte von der positiven Ionenwolke aus sich bildende Stoßionisation verstärkt die positiven Raumladungen infolge der raschen Elektronenanlagerung zur Platte zu weiter und schafft rasch vordringende Entladungskanäle mit hoher positiver Feldstärke, die den vollständigen Funkendurchbruch bewirken.

Bei *negativer* Spitze dagegen schwächt die entstehende positive Ionenwolke vor der Spitze die Feldstärke im übrigen Raume. Zum Eintritt der Funkenentladung muß die Feldstärke an der Platte erst so groß werden, daß Stoßionisation einsetzt und positive Entladungskanäle zur Spitze zu entstehen. Dazu ist aber wegen der starken Elektronenanlagerung und der geringen Beweglichkeit der negativen Ladungsträger im Wasserdampf eine viel höhere Feldstärke und damit Funkenspannung nötig als in Luft.

Herrn Prof. Dr. Brion möchte ich für Anregungen bei dieser Arbeit verbindlichst danken.

Über die Berechnung von Dampfdrucken fester Körper aus ihren Löslichkeiten.

Von **L. Frank** in Kofu (Japan).

(Eingegangen am 19. März 1931.)

Vor kurzem erschienen in dieser Zeitschrift Arbeiten über die experimentelle Bestimmung von Dampfdrucken fester Körper, wie etwa von Kalium, und dabei wird gesagt, daß die Unterschiede bei solchen Messungen „20 bis 30%" betragen können*. Es ist deshalb nicht so leicht möglich, experimentell zu entscheiden, welches der richtige Wert ist. Eine indirekte Methode zur Bestimmung solch kleiner Drucke sei deshalb im folgenden gegeben, die zur Kontrolle des Experiments dienen mag. Man kann nämlich diese Dampfdrucke aus Löslichkeiten berechnen und die letzteren sind einfach und genau zu bestimmen.

Wenn ein Gemisch zweier flüssiger Körper A und B im Gleichgewicht mit festem B steht (bei konstanter Temperatur), dann ist bekanntlich auch der Teildruck (π_2) von B in der Lösung gleich dem Dampfdruck ($\mathfrak{p}_2$) des festen Bodenkörpers B. Die Formel für die Teildrucke als Funktion der Zusammensetzung habe ich vor einiger Zeit veröffentlicht**; sie lautet für den Teildruck des zweiten Körpers B:

$$\pi_2 = \frac{p_2 b_2^2 u^2 + A_2 x u}{(b_1 x^2 + 2 b_{12} x u + b_2 u^2)^2},$$

wo x = Mol.-% des ersten Körpers A, und $u = 1 - x$ ist. p_1 und p_2 sind die Drucke in Millimeter, b_1 und b_2 die van der Waalsschen Volumkonstanten der beiden reinen flüssigen Komponenten.

$$2\sqrt[3]{b_{12}} = \sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2}.$$

Zur Berechnung von A_2 gilt:

$$\bar{x}(p_1 + p_2) = p_2, \quad \bar{u}(p_1 + p_2) = p_1,$$
$$m(b_1 \bar{x}^2 + 2 b_{12} \bar{x}\bar{u} + b_2 \bar{u}^2) = 4\left(b_1 \bar{x} + b_{12}(1 - 2\bar{x}) - b_2 \bar{u}\right)$$
$$\bar{u}(1 - 2\bar{x} - m\bar{x}\bar{u}). \quad A_2 = p_2 b_2^2 (1 + m\bar{u})\bar{u}^2 - p_1 b_1^2 \bar{x}^2.$$

Um nun das hieraus berechnete $\pi_2 = \mathfrak{p}_2$ mit experimentellen $\mathfrak{p}_2$-Werten zu vergleichen, habe ich die folgenden Gemische benutzt. Es scheint, daß es kaum noch andere Substanzen gibt, für die alle Daten bekannt

---

* H. Mayer, ZS. f. Phys. **67**, 240, 1931. Letzte Arbeit.

** Ber. d. D. Chem. Ges. **58**, 962, 1925.

sind und die man sonst zur Prüfung heranziehen könnte. Denn nur für C_6H_6 und $C_{10}H_8$ ist zuverlässiges und in diesem Zusammenhang verwertbares experimentelles Material vorhanden, und so habe ich an diesen Werten obige Formel geprüft. Fast alle p- und p-Werte sind den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth-Scheel entnommen. Nur wo nötig, habe ich sie für C_6H_6 extrapoliert nach den van Laarschen Formeln (Zustandsgleichung, 302). Die Löslichkeiten stammen aus Seidell, „Solubilities". Wie schon gesagt, zeigen die Werte verschiedener Autoren oft große Unterschiede. Die Anwendung obiger Formel setzt voraus, daß weder in Lösung noch in festem Zustande Verbindungen vorkommen oder keine Komponente assoziiert ist usw., Bedingungen, die wohl für obige von Baud und Schröder untersuchten Gemische bei den in Frage kommenden Temperaturen erfüllt sind. Zur Dampfdruckberechnung von Metallen läßt sich die Formel wohl nur in seltenen Fällen anwenden, da ihre Gemische meist Verbindungen enthalten. So sollen bei K—Hg-Gemischen etwa fünf Verbindungen existieren. Ich gedenke aber hierauf zurückzukommen.

Bei den Gemischen mit $C_{10}H_8$ ist die Differenz $p_1 - p_2$ sehr groß, so daß es gewagt erscheint, die Formel darauf anzuwenden. Es zeigt sich aber genügende Übereinstimmung. Besser ist es aber, nur solche Gemische zu untersuchen, wo die p-Werte näher zusammen liegen, wie bei denen mit C_6H_6 in CCl_4 und $CHCl_3$, wo denn auch die p-Werte sehr gut mit dem Experiment und untereinander übereinstimmen. Eine experi-

t^0	p_1 mm	p_2 mm	$p_2 b_2^2$	A_2	u (Löslkt.)	p_2 beob.	p_2 ber.
				a) $CHCl_3$—C_6H_6			
0	61,2	26,9	0,000 767	0,000 553 2	0,8988	24,4	24,2
− 10	33	13,4	381 8	263 2	85	10,7	11,3
− 20	20	7,5	214 1	154 2	63	4,9	4,7
				b) CCl_4—C_6H_6			
0	33,	—	—	0,000 838 4	0,9244	—	24,6
− 10	18,8	—	—	419 1	7895	—	10,6
− 20	9,9	—	—	234 3	66	—	5
				c) C_6H_6—$C_{10}H_8$			
+ 60	395	2,48	0,000 184 7	0,000 032 98	0,6784	1,83 und 1,24	1,64
+ 40	186	0,71	052 77	11 89	4171	0,32 „ 0,38	0,27
+ 20	76,7	0,172	012 74	06 125	2553	0,054 „ 0,08	0,05
				d) CCl_4—$C_{10}H_8$			
60	442	—	—	0,000 046 24	0,6674	—	1,62
40	213	—	—	13 04	3984	—	0,65
20	92,8	—	—	03 996	2312	—	0,036

mentelle Arbeit mit solchen geeigneten Gemischen soll bald in Angriff genommen werden.

Kennt man umgekehrt die p- und p-Werte einer Substanz, dann kann man die Löslichkeiten berechnen; das wäre von Interesse für Metallgemische. Schließlich kann man auch noch p_2, den Dampfdruck der reinen Flüssigkeit B, aus dem Verlauf der experimentell gefundenen π_2—x-Kurve finden.

In der Tabelle bezieht sich der Index 1 immer auf die zuerst stehende Komponente. Die b-Werte sind die theoretischen von van Laar (Zustandsgleichung); es ist für das Gemisch

				u (Löslichkeit) bezieht sich auf
a)	$b_1 = 0{,}004\,59$	$b_2 = 0{,}005\,34$	$2\,b_{12} = 0{,}009\,912$	C_6H_6
b)	56	—	1094	C_6H_6
c)	—	862	1369	$C_{10}H_8$
d)	—	—	14	$C_{10}H_8$

Erwiderung auf einige Bemerkungen von O. Stierstadt über einen prinzipiellen Fehler bei meinen Messungen über die Widerstandsänderung in starken Magnetfeldern.

Von **P. Kapitza** in Cambridge.

(Eingegangen am 17. März 1931.)

In einer unlängst erschienenen Arbeit* diskutiert O. Stierstadt ausführlich einen experimentellen Fehler, der seiner Ansicht nach bei meinen Messungen der Widerstandsänderung von Metallen in starken Magnetfeldern unterlaufen ist**. O. Stierstadt führt aus, daß der Strom in einem Draht, der schraubenförmig um einen Zylinder gewickelt ist, wie es bei meiner Methode geschehen ist (vgl. auch Fig. 8 in der Arbeit von Stierstadt), nicht genau senkrecht zum Magnetfeld läuft, der gemessene Effekt also kein rein transversaler Effekt, sondern eine Mischung von Longitudinal- und Transversaleffekt ist. Nach O. Stierstadt sind meine Ergebnisse daher zwar „qualitativ richtig, quantitativ aber durch einen prinzipiellen Fehler in der Apparatur fast sämtlich gefälscht".

Diese Fehlerquelle wurde von mir natürlich während des ganzen Verlaufs meiner Arbeiten sorgfältig beachtet, und es ist sehr einfach zu zeigen, daß Stierstadt ihre Bedeutung bei meinen Versuchen überschätzt.

Wenn die Ganghöhe der schraubenförmigen Wicklung mit l bezeichnet wird, der Durchmesser der Spule mit d, so beträgt der Winkel α zwischen Stromrichtung und der senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien stehenden Richtung

$$\alpha = \operatorname{arctang} \frac{l}{\pi d}. \tag{1}$$

Die relative Widerstandsänderung $\Delta R/R$, die eine Funktion des Magnetfeldes ist, sei für ein transversales Feld $F_\perp$, für ein paralleles Feld $F_\parallel$ genannt. Wir bekommen dann für den Winkel α, bei dem die Messungen ausgeführt wurden:

$$F_\alpha = F_\perp \left(1 + \frac{F_\parallel - F_\perp}{F_\perp} \sin^2 \alpha\right). \tag{2}$$

Es zeigte sich, daß $F_\perp$ für alle Metalle von derselben Größenordnung war, bei einigen Fällen fast gleich $F_\parallel$, der vor $\sin^2 \alpha$ stehende Ausdruck

---

* O. Stierstadt, ZS. f. Phys. **67**, 725, 1931.

** P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 229, 1929.

infolgedessen stets kleiner als Eins war. Nehmen wir die Werte von l und d aus der in meiner Arbeit abgebildeten Spule (die von Stierstadt in Fig. 8 seiner Arbeit wiedergegeben ist), so berechnen wir nach (1) $\alpha = 7^0$; wir erhalten nach (2) für die größte mögliche Differenz zwischen F_α und $F_\perp$ einen Wert von nur 1,4%, der bereits als außerordentlich gering angesehen werden kann, aber in Wirklichkeit jedoch noch viel geringer war, da die Ganghöhe l bei meinen Versuchen in den meisten Fällen nur die Hälfte oder ein Drittel der in der Abbildung angegebenen, die aus Gründen der Anschaulichkeit stark vergrößert war, betrug. Der von Stierstadt diskutierte prinzipielle Fehler beträgt demnach bei meinen Versuchen nur einen Bruchteil eines Prozents und befindet sich demnach unterhalb der Grenze der geforderten Genauigkeit.

Es ist in den Versuchen von Stierstadt über die Widerstandsänderung von Eisendraht in schwachen Magnetfeldern, wie gleich gezeigt werden soll, von größter Wichtigkeit, daß der Draht genau senkrecht zum Magnetfeld gerichtet ist, was auch von Stierstadt mit großer Sorgfalt ausgeführt ist. Die Notwendigkeit einer genauen Adjustierung des Eisendrahtes ist aber speziell dadurch bedingt, daß der Draht infolge seiner Entmagnetisierungsfaktoren in der Längsrichtung etwa hundertmal leichter magnetisierbar ist, als in der Querrichtung; der Eisendraht muß infolgedessen bei der Untersuchung des Effektes der Magnetisierung im Querfeld innerhalb eines ganz geringen Bruchteiles eines Grades genau senkrecht zum Feld adjustiert sein. Stierstadt führt vollkommen richtig Unstimmigkeiten bei einer großen Zahl von früheren Untersuchungen der Widerstandsänderung ferromagnetischer Körper in transversalen Feldern auf ein ungenaues Ausrichten des Drahtes zurück; es ist aber auch ersichtlich, daß diese Gefahr nur bei Untersuchungen in schwachen Magnetfeldern vorhanden ist.

Bei meinen Versuchen über die Widerstandsänderung bei der Magnetisierung von Eisen- und Nickeldrähten in Feldern bis zu 300000 Gauß beeinflußt das Entmagnetisierungsfeld quer zum Draht, da es wegen der Sättigung einen Wert von 1000 Gauß nicht überschreitet, kaum die Richtung der Magnetisierung. Es kann deshalb innerhalb der Genauigkeitsgrenzen angenommen werden, daß die Nickel- und Eisendrähte bei meinen Versuchen in der Richtung des Feldes magnetisiert sind.

Der Fehler, der darauf zurückzuführen ist, daß bei Eisen die Funktion $F_\parallel$ verschiedenes Vorzeichen wie $F_\perp$ hat, vergrößert den Wert des Korrektionsgliedes in (2) um einen gewissen Betrag, aber doch nicht genug, um ihn

bei meinen Versuchen über die Widerstandsänderung ferromagnetischer Körper beachten zu müssen, bei denen die Genauigkeit durch die Schwierigkeit, die in diesem Falle außerordentlich geringen Widerstandsänderungen mittels dieser Methode zu messen, begrenzt war.

Die vorstehenden Ausführungen zeigen deutlich, daß der von Stierstadt beschriebene Fehler im Falle seiner eigenen Versuche von großer Wichtigkeit ist, daß er aber bei meinen Versuchen wohl kaum zu beachten ist und auch die Ergebnisse quantitativ nicht beeinflußt.

Cambridge, Cavendish Magnetic Laboratory, März 1931.

Bemerkung über Messungen der Umladung von Wasserstoffkanalstrahlen.

Von **J. Koenigsberger** in Freiburg i. B.

(Eingegangen am 21. März 1931.)

H. Bartels hat eine verglichen mit älteren Anordnungen anderer Beobachter wesentlich verbesserte Methode angewandt, um die Umladung von Wasserstoffkanalstrahlen zu messen. Im folgenden werden an Hand der Messungen und Versuchsanordnungen von H. Bartels (A)*, von W. Wien und E. Rüchardt (B)*, von J. Kutschewski, A. Rüttenauer und J. Koenigsberger (C)* die Ergebnisse und die möglichen Fehlerquellen kurz diskutiert zur Klärung dieser noch umstrittenen Frage.

1. Gleichgewichtswerte des Quotienten der positiven durch die neutralen Wasserstoffkanalstrahlteile $w = H_p : H_n$ a) in Wasserstoff; alle Daten auf gleiche Geschwindigkeit und $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg Druck umgerechnet. Hierbei ist zu bemerken: 23 kV der Versuchsanordnung (A) von Bartels*, wobei, was ein wesentlicher Fortschritt ist, die positiven Teile im Hochvakuum beschleunigt werden, entsprechen nicht 23 kV bei der Anordnung (B) von W. Wien und Rüchardt und bei der Anordnung (C) von Kutschewski, Rüttenauer und dem Verfasser. Bei B und C wird die Potentialdifferenz im Entladungsrohr bei höheren Drucken, also mit Umladungen, durchlaufen. — 23 kV bei A bedingt H-Strahlen von $v = 2{,}16 \cdot 10^8$ cm/sec oder entspricht 31 kV (I)** bei B und C bzw. 34 kV (II) bei

---

* H. Bartels, Ann. d. Phys. (5) **6**, 957, 1930; W. Wien, Sitzungsber. Berl. Akad., 27. Juli 1911; E. Rüchardt, Ann. d. Phys. (4) **71**, 377, 1923 (R. I); **48**, 595, 1928 (R. II); J. Koenigsberger u. J. Kutschewski, Ber. d. Freiburger naturf. Ges. **19**, 117, 1911. und Ann. d. Phys. **37**, 161, 1912 (als F. I und II bezeichnet); A. Rüttenauer, ZS. f. Phys. **1**, 385, 1920; **4**, 267, 1921 (F. III und IV); J. Koenigsberger, ebenda **43**, 883, 1927 (F. V); **51**, 565, 1928 (F. VI).

** A. Rüttenauer nahm den von T. Retschinsky (Ann. d. Phys. **50**, 369, 1916) ermittelten Geschwindigkeitswert. E. Rüchardt findet für die Geschwindigkeit einen um 6%, für die Voltzahl also um 12% höheren Wert als Retschinsky. Nach gelegentlichen Versuchen schien uns der Wert von Retschinsky etwas zu klein, so daß ich einen Mittelwert der Angaben von Retschinsky und Rüchardt für richtig ansehe. Doch sind hier, um Willkür zu vermeiden, beide angegeben. Da die Versuchsbedingungen die gleichen sind, so muß man zur Vergleichung jedenfalls für B und C dieselben Werte annehmen. Der Wert nach Retschinsky ist mit II, nach Rüchardt mit I bezeichnet.

B und C; hierfür ist w etwa bei A = 0,38, bei B für (I) = 0,37, für (II) = 0,45; bei C für I = 0,46, für II = 0,50 (siehe Verfasser, F. V, S. 896).

Für 15 kV effektiv oder $v = 1{,}74 \cdot 10^8$ ist nach Kurve S. 974 von Bartels w etwa bei A = 0,20, bei B (für I) = 0,13; bei C (für I) = 0,34.

In Sauerstoff O_2 ist für H-Strahlen w bei A (Kurve S. 974) etwa = 0,9; bei B (für I) = 0,70, bei C (für I) = 0,65, alles bei 23 kV eff.

2. Weglänge λ_p von H_p in H_2. Hier ermöglicht die Fig. 19a und die Zahlenangabe S. 979 von Bartels für 15,4 kV eff. und 23,5 eff. auf $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg umgerechnet die Vergleichung. Es war λ_p für 15,4 kV (eff.) etwa bei A = 39 cm; bei B (für I) = 23, (für II) = 25; bei C (für I) = 100, für II = 110. — Bei 23 kV (eff.) ist λ_p bei A = 55 cm; bei B (I) = 70; bei C (I) = 160. — λ_p von H in O_2 für 23 kV (eff.) bei A = 52 cm, bei (B I) = 53, bei C (I) = 140.

3. Die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Quotienten der λ_p in H_2 für zwei Geschwindigkeiten 15,4 und 23 kV eff. ist nach obigem bei A = 1,4; bei B = 3,0; bei C = 1,6.

Folgende Fehlerquellen kommen in Frage: a) Die Streuung ist für neutrale und positive Teile verschieden; sie ist, wie gezeigt (Verf., F. V.), für H_n größer als für H_p. Diese Fehlerquelle ist bei der Versuchsanordnung von Bartels am größten wegen der langen und engen Kapillaren, je zwei von 0,4 und 0,7 mm Durchmesser und 1 cm Länge am Anfang und Ende des Gefäßes. Bei der Versuchsanordnung von Rüchardt ist dieser Fehler geringer, weil der Kondensatorenabstand nur eindimensional eng, 1,5 mm bei 9 cm Länge war. Bei C ist dieser Fehler am kleinsten, weil hier als Begrenzung nur die Fläche des Thermoelements wirkte. — In H_2 ist dieser Fehler bei der Anordnung A bis zu $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg klein, wie H. Bartels durch Messung der Gesamtstreuung zeigte, dagegen nicht in O_2. — Diese Streuungsmessungen an positiven Strahlen von Bartels scheinen mir einen unbekannten Faktor zu enthalten; denn der große Unterschied in dem Verhalten von Stickstoff und Sauerstoff einerseits und von Luft andererseits könnte nur durch ein ganz außerordentlich großes Streuungsvermögen der Kohlensäure oder des Wasserdampfes erklärt werden. — Jedenfalls ist die Streuung in O_2 stark und nach den Messungen von A. Gallus und von K. Glimme (vgl. Anm. 1, F. V und VI) für positive H-Strahlen etwa 0,7 derjenigen für neutrale H-Strahlen. Das ist meines Erachtens eine Ursache für den hohen w-Wert von Bartels in O_2.

b) Eine weitere Fehlerquelle bei den Anordnungen ist die Umladung in dem elektrischen Felde zur Trennung der positiven von den neutralen Teilen nach Durchlaufen der Umladungsstrecke. Diese Fehlerquelle war bei Bartels ganz ausgeschaltet, wirkte stark bei der Anordnung von Rüttenauer. Ihre Wirkung konnte aber ebenso wie bei der Anordnung von Rüchardt mit der von Rüchardt aufgestellten Formel genau berechnet werden; die Resultate sind danach korrigiert worden (vgl. Anm. 1, F. V und VI). Diese Fehlerquelle scheidet daher jetzt im wesentlichen bei der Erklärung der noch vorhandenen Unterschiede in den Resultaten aus.

c) Eine vor allem bei den Messunge nvon Rüchardt (B) und von Bartels (A) stark wirksame Fehlerquelle ist Umladung bei streifendem Durchgang an Metallwänden vorbei z. B. durch den Kondensator (B) bzw. durch die Kapillaren (A). Zahlenwerte für diesen Einfluß wurden vom Verfasser (F. V und VI) gegeben; der Gleichgewichtswert in der Luft war für eine Eisenkapillare nicht sehr von dem in freier Luft verschieden, aber die freie Weglänge ist viel kleiner. Andere Gase und Metalle sind nicht untersucht worden. H. Bartels findet, daß ein Sieb mit Löchern von 0,2 mm Öffnung und $^1/_{10}$ mm Dickenausdehnung in der Weglänge der Strahlen eine Änderung von 2% des positiven Anteils bewirkt. Danach ist für die Kapillaren von je 1 cm Länge eine beträchtliche Wirkung möglich, vor allem für die zwei Kapillaren am Ende des Umladungsgefäßes. Messungen bei einem kleineren Druck mit Durchbohrungen verschiedener Länge könnten die Größe dieses Fehlers bei der Anordnung von Bartels abschätzen lassen. Diese Wirkung ist ungefähr dem Druck proportional, da das Streifen an den Metallwänden durch Streuung im Gas der Kapillaren bedingt ist, die Streuung aber in erster Näherung dem Druck proportional ist. — Eine Untersuchung dieser Fehlerquelle bei der Versuchsanordnung von Bartels scheint mir vor allem erforderlich.

d) Um das Ergebnis des Versuchs von Bartels zu erklären, wonach das Luftpumpenfett geringen Einfluß hatte, während wir durch die Fettdämpfe stark gestört wurden und diese nebst Quecksilberdampf eine große Fehlerquelle bedingten, möchte ich annehmen, daß die neuen Diffusionspumpen von Gaede die Fettdämpfe rasch wegnehmen, so daß nur die schwer verdampfbare Hauptmasse zurückbleibt, während die von uns benutzte Quecksilberpumpe von W. Gaede (eines der ersten Modelle) die Fettdämpfe nur sehr langsam entfernte. Auch störte bei den Umladungsversuchen im hiesigen Institut der Quecksilberdampf trotz Kohlensäurekühlung; flüssige Luft stand uns meist nicht zur Verfügung. Bartels und Rüchardt konnten Diffusionspumpen und Bartels stets Kühlung mit flüssiger Luft

anwenden. Der Quecksilberdampf und die Fettdämpfe sind die Ursache für den nicht geradlinigen Verlauf der Druckabhängigkeitskurve bei den Versuchen von Kutschewski, Rüttenauer und dem Verfasser, wie a. a. O. ausgeführt wurde.

e) Die von H. Bartels vermutete Fehlerquelle nicht ausreichender Trennung von H und H_2 konnte bei Rüttenauer jedenfalls nicht wirksam sein; denn wir haben mehrmals die Trennung der Strahlen geprüft. Um die Blendenöffnung war Sidotpulver aufgetragen, auf dem der abgetrennte H_2-Fleck deutlich sichtbar war.

Freiburg i. B., Mathem.-physik. Institut der Universität.

Bemerkungen und Zusätze zu meiner Arbeit: „Über die Einsteinsche Theorie des Fernparallelismus“*.

Von **Rascheo Zaycoff** in Sofia.

(Eingegangen am 29. März 1931.)

§ 1. Die Beziehungen II (10)

$$\bigwedge_{\varkappa\varrho}^{\cdots\alpha} \bigwedge^{\mu\sigma\varkappa} \bigwedge_{\mu\sigma}^{\cdots\varrho} = 0,$$

die ich als „sonderbares Ergebnis“ der Einsteinschen einheitlichen Feldgleichungen betrachtet habe, sind identisch erfüllt. Denn indem der Tensor

$$\bigwedge^{\mu\sigma\varkappa} \bigwedge_{\mu\sigma}^{\cdots\varrho}$$

in den Indizes $\varkappa$ und ϱ symmetrisch ist, der Tensor

$$\bigwedge_{\varkappa\varrho}^{\cdots\alpha}$$

dagegen in denselben Indizes antisymmetrisch, müssen freilich auch II (10) identisch verschwinden. Demgemäß ist auch mein Einwand gegen das Prinzip der Überbestimmung gegenstandslos und die Identität II (8) fällt in der Tat mit der Identität II (8′) zusammen. Selbst A. Einstein hat ähnliche Irrtümer begangen, welche in den früheren Formulierungen der einheitlichen Feldtheorie** vorkommen***. Es handelt sich erstens um die willkürliche Annahme von noch vier Identitäten, welche zwischen 20 Feldgleichungen bestehen sollten****, und zweitens um die unzutreffende Benutzung eines limes-Vorganges ($\lim \sigma = 0$), indem gewisse Größen

$$\frac{\partial H^*}{\partial g_{\alpha\beta}} = H^{*\alpha\beta}$$

unberechtigt als quadratische Funktionen der Größen

$$S_{\alpha\beta\gamma} = \bigwedge_{\alpha\beta\gamma} + \bigwedge_{\beta\gamma\alpha} + \bigwedge_{\gamma\alpha\beta}$$

aufgefaßt wurden.

---

* R. Zaycoff, ZS. f. Phys. **66**, 572, 1930; ebenda **67**, 135, 1931. Im folgenden mit I und II bezeichnet.

** A. Einstein, Berliner Ber. 1929, Heft 1 und 10.

*** Auf die ich übrigens in meinen Arbeiten: ZS. f. Phys. **56**, 717; **58**, 280, 1929 (vgl. auch meine Fehlerberichtigung, ebenda **58**, 143, 1929) hinwies und die selbst A. Einstein, vgl. Berliner Ber. 1930, Heft 1, als solche anerkannte.

**** Außer den, zwischen 16 von solchen Gleichungen schon bestehenden, 4 Identitäten.

§ 2. Anstatt der 22 Gleichungen II (1), (2), zwischen denen die 12 Identitäten II (3), (4), (8′) bestehen*, können wir ebensogut die 24 Gleichungen I (5) betrachten, zwischen denen die 14 Identitäten I (2), II (8′) bestehen. A. Einstein weist auch auf andere Möglichkeiten hin, kompatibile Feldgleichungen aufzustellen**. In einer früheren Arbeit*** habe ich den folgenden Satz bewiesen:

Ist

$$X^{\alpha\beta\cdots}$$

irgendein bezüglich α und β antisymmetrischer Tensor, so gilt die folgende Identität:

$$D_\alpha \{D_\beta X^{\alpha\beta\cdots} - \tfrac{1}{2} \Lambda^{\cdots\alpha}_{\varkappa\varrho} X^{\varkappa\varrho\cdots}\} \equiv 0, \tag{1}$$

wobei D_α die Operation

$$D_\alpha = \nabla_\alpha - \Lambda_\alpha$$

bedeutet. Nun hat die allgemeinste lineare Funktion der $\Lambda^{\cdots\mu}_{\alpha\beta}$, welche in α und β antisymmetrisch ist, die folgende Form****:

$$L^{\cdots\mu}_{\alpha\beta} = \Lambda^{\cdots\mu}_{\alpha\beta} + a(\Lambda_\alpha \varepsilon^{\cdots\mu}_{\beta} - \Lambda_\beta \varepsilon^{\cdots\mu}_{\alpha}) + b S^{\cdots\mu}_{\alpha\beta}. \tag{2}$$

Setzen wir mit A. Einstein

$$U^{\alpha\mu} = D_\beta L^{\alpha\beta\mu} - \tfrac{1}{2} \Lambda^{\cdots\alpha}_{\varkappa\varrho} L^{\varkappa\varrho\mu}, \tag{3}$$

so folgt aus (1):

$$D_\alpha U^{\alpha\mu} \equiv 0 \tag{4}$$

und die Gleichungen

$$U^{\alpha\mu} = 0 \tag{5}$$

können bei passender Wahl der Konstanten a und b in der Formel (2) als einheitliche Feldgleichungen betrachtet werden.

§ 3. Immerhin erscheint mir die einheitliche Feldtheorie als unvollkommen in ihrer jetzigen Form, denn sie ist erstens von beschränkter Gültigkeit, indem sie Gravitation und Elektrizität unter einheitlichem Dach† vereinigt, jedoch den wellenmechanischen Vorgängen gegenüber machtlos steht. Zweitens aber bedeutet der „Fernparallelismus" die Auszeichnung eines speziellen Beingitters, während in der Tat einem Riemannschen Raume gegenüber alle möglichen, durch eigentlich

---

* Die Kompatibilität wurde streng nachgewiesen.

** A. Einstein, Berliner Ber. 1930, Heft 22.

*** R. Zaycoff, ZS. f. Phys. **54**, 738, 1929, vgl. dort die Formeln (9), (10), (11).

**** a und b sind beliebige Konstanten.

† Wie dies wenigstens in statischem Falle gezeigt wurde. Vgl. A. Einstein u. W. Mayer, Berliner Ber. 1930, Heft 6.

orthogonale Substitutionen mit ortsabhängigen Koeffizienten auseinander hervorgehenden Beingitter äquivalent sind. Indem H. Weyl zum ersten Male auf den Umstand hinwies, daß die ortsabhängigen Beintransformationen mit den der allgemeinen relativistischen Wellenmechanik eigentümlichen kontinuierlichen Transformationen der ψ-Größen identisch sind, verliert der Begriff eines Weltgitters seinen unmittelbaren Sinn.

Schließlich scheint es unmöglich, sogar in makroskopischer Näherung* einen Ersatz für das Bewegungsgesetz ausfindig zu machen**.

---

* Etwa durch Betrachtung quasi-statischer Lösungen.

** *Anmerkung bei der Korrektur.* Es fehlen auch sämtliche mit der Bewegung verknüpften Begriffe, wie z. B. Energie, Impuls, Strom, Kraft, Wirkung usw. Es sei außerdem erwähnt, daß in der Theorie des Fernparallelismus auch eine Willkür hinsichtlich der physikalischen Interpretation des „einheitlichen" h_m^α-Feldes besteht, indem die Begriffe Gravitation, Elektromagnetisches Feld nur in erster Näherung definiert sind, während die beliebigen h_m^α physikalisch unverständlich bleiben. Die Einfachheit einer Theorie dient noch lange nicht als Maß für ihre Richtigkeit.

Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit von Glasstäben.

Von **K. H. Heinz Müller** in Halle a. d. Saale.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 28. März 1931.)

Die Festigkeit von Glasstäben gegen Zugbeanspruchung ist im Falle des Zerreißens unter „Spiegel"bildung mindestens durch *zwei* verschiedene Materialkonstanten zu kennzeichnen: a) die *untere Zerreißgrenze* Z_u im Falle vollkommen spiegelnder Bruchflächen, b) die *obere Zerreißgrenze* Z_0, welche für mäßige Spiegelgrößen (5 bis 40% des Stäbchenquerschnitts) in einfacher Weise aus der gewöhnlichen Zerreißfestigkeit errechnet werden kann. Die Abhängigkeit der Spiegelgrößen sowie der oberen Zerreißgrenze Z_0 vom Stäbchenquerschnitt, der Vorbehandlung des Materials und der Versuchstemperatur wird für sechs verschiedene Glassorten untersucht. Die Abnahme von Z_0 bei steigender Temperatur ist desto stärker, je größer der Temperaturgang des Elastizitätsmoduls der betreffenden Glassorte. Sie ist erheblich größer als nach der Griffithschen Bruchtheorie zu erwarten wäre, doch dürfte die letztere ohne weitere Ausgestaltung nur für die untere Zerreißgrenze Z_u maßgebend sein.

§ 1. Einleitung. Über die Temperaturabhängigkeit der Festigkeitseigenschaften von Gläsern scheinen bisher nur vereinzelte Beobachtungen vorzuliegen. Die Zerreißfestigkeit eines Thüringer Biegröhrenglases der Firma Greiner & Co. in Stützerbach* wurde von Zimmertemperatur bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs hinab von Kamerlingh Onnes und Braak geprüft**. Die Temperaturabhängigkeit der Torsions- und Biegungsfestigkeit eines Glases unbekannter Zusammensetzung von Greiner und Friedrichs in Stützerbach untersuchte v. Kowalski zwischen 12 und 100° bzw. 200° C***. Den Einfluß einer Abkühlung von + 18 bis — 15° C auf die Biegungsfestigkeit von Fensterglas hat Graf geprüft****. In allen Fällen ergab sich, daß die Kohäsionsgrenzen mit fallender Temperatur einen ausgesprochenen Anstieg zeigen. Onnes und Braak bemerkten ferner, daß die Beschaffenheit der Bruchflächen von der Temperaturlage abhängt.

Eine genauere Kenntnis des Temperaturganges der Zerreißfestigkeit von Gläsern ist von Interesse für die Beurteilung der bekannten Griffith-

* Nach freundlicher Mitteilung von Prof. H. Keesom (Leiden) an Professor Smekal.

** H. Kamerlingh Onnes und C. Braak, Comm. Leiden **9**, Nr. 106, S. 3, 1908.

*** J. v. Kowalski, Wiedemanns Ann. **39**, 155, 1890.

**** O. Graf, Glastechn. Ber. **3**, 153, 1925, Abschnitt e, S. 164 (daselbst auch unsichere Ergebnisse an Triplexglas).

schen Bruchtheorie†. Nach Griffith gilt für den Kleinstwert der „technischen" Zerreißfestigkeit S^* einer ebenen Platte mit einem geraden Riß von der Länge λ die Beziehung

$$S^* = \sqrt{\frac{4\sigma E}{\pi\lambda}}, \tag{1}$$

worin σ die Oberflächenenergie und E den Elastizitätsmodul bedeuten. Die Formel konnte von Griffith für makroskopische Rißlängen λ experimentell ausgezeichnet bestätigt werden, doch ist ihre Anwendung auf dreidimensionale Körper und Spannungszustände naturgemäß fraglich und wohl nur von qualitativer Berechtigung. Für die Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit folgt aus (1) wegen der genäherten Temperaturunabhängigkeit der Oberflächenenergie Proportionalität mit der Temperaturabhängigkeit von $\sqrt{E}$. Die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls ist besonders eingehend von Winkelmann an sehr verschieden zusammengesetzten Gläsern untersucht worden††. E nimmt mit fallender Temperatur zu, so daß die beobachtete Zunahme der Zerreißfestigkeit nach (1) in der Tat qualitativ richtig herauskommt. Für eine quantitative Prüfung reichen aber die verfügbaren Daten nicht aus; die Temperaturabhängigkeit von E ist mit der Zusammensetzung des Glases sehr stark veränderlich, so daß es unbedingt erforderlich ist, den Temperaturgang des Elastizitätsmoduls und der Zerreißfestigkeit für die gleiche Glassorte zu ermitteln.

Im folgenden wird über die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit einiger Glassorten berichtet, deren elastische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur gleichzeitig von A. K. G. Schulze bestimmt wurden†††, so daß eine genauere Prüfung von (1) nunmehr möglich war (§ 8).

§ 2. Das Glasmaterial. Die nähere Aufklärung der Versuchsumstände wurde an dem Thüringer Geräteglas der Firma Gundelach in Gehlberg vorgenommen. Die Firma Greiner & Co. in Stützerbach stellte dankenswerterweise Glasstäbe jenes Thüringer Glases zur Verfügung, das seinerzeit von K. Onnes und Braak bezogen worden war. Endlich danken wir dem Entgegenkommen von Herrn Dr. E. Berger der Firma Schott und Gen.

† A. A. Griffith, Trans. Roy. Soc. (A) **221**, 163, 1921; vgl. auch A. Smekal, Kohäsion der Festkörper, im Handbuch der physikalischen und technischen Mechanik, herausgegeben von F. Auerbach und W. Hort, Bd. IV, 2, S. 1ff., 1930.

†† A. Winkelmann, Wiedemanns Ann. **61**, 105, 1897; H. Hovestadt, Jenaer Glas, Jena 1900.

††† Vgl. die nachfolgende Veröffentlichung.

in Jena eine größere Menge von Glasstäben, die aus den optischen Gläsern Nr. 21282, 22354, 16776 und 22968 der Firma Schott für uns in Jena hergestellt wurden. Auf Grund der Winkelmannschen Ergebnisse über die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls war zunächst beabsichtigt, jene von den Winkelmannschen Gläsern zu untersuchen, welche die größte bzw. die geringste Abhängigkeit von E aufgewiesen hatten. Da diese Gläser nicht mehr vorhanden waren, wurden annähernd gleichartig zusammengesetzte Gläser von Schott ausgewählt. An Stelle der Winkelmannschen Gläser Nr. 5 und 8 mit kleiner Temperaturabhängigkeit von E traten die Gläser Nr. 22968 und 21282, für die Gläser Nr. 90 und 91 der Winkelmannschen Bezeichnung mit großem Temperaturkoeffizienten traten Nr. 22354 und 16776. Wir erhielten außerdem Stäbe aus einer Versuchsschmelze VS 7144 von der Gesamtmasse 1,5 kg mit der gleichen chemischen Zusammensetzung wie Nr. 22968; fast alle an Nr. 22968 angestellten Versuche wurden mit Material dieser Versuchsschmelze durchgeführt.

Die Stäbe wurden durch Ausziehen in der Gebläseflamme auf die erforderlichen Durchmesser gebracht und waren somit spannungshaltig. Zur leichteren Einkittung und Zentrierung in den Fassungen des Zerreißapparates erhielten sie ferner an beiden Enden kugelförmige Verdickungen, die genau in den Grund der Fassungen hineinpaßten. Zur Entspannung wurden die Stäbe in einem elektrischen Ofen mehrere Stunden über den Transformationspunkt erhitzt und möglichst langsam abgekühlt.

§ 3. Die Versuchsvorrichtung. Der benutzte Zerreißapparat erlaubte mittels Hebelübersetzung 1 : 10 und Schwimmer eine kontinuierliche stoßfreie Belastung der Zerreißstäbchen. Die Unsicherheit in der Ablesung der Last betrug auch bei großer Belastungsgeschwindigkeit höchstens einige Promille, was von der im Material begründeten, unvermeidlichen Streuung der Zerreißwerte noch merklich übertroffen wird. Die obere Fassung der Zerreißstäbchen wird an ein nach allen Seiten drehbares Gelenk angeschraubt, die untere Fassung mittels einer kegelförmigen Stahlspitze gleichfalls drehbar an der Unterseite eines feststehenden Hakens eingehängt. Der Haken befindet sich am Boden eines bis zur oberen Fassung reichenden Heizgefäßes. Für höhere Temperaturen diente ein elektrisch beheiztes Ölbad, für tiefe Temperaturen eine Mischung von Aceton und fester Kohlensäure, die infolge der hohen Wärmeableitung des Apparates eine Temperatur von etwa -60° C ergab.

Die Länge der benutzten Zerreißstäbchen betrug etwa 5 cm, wovon je 1 cm sich innerhalb der zylindrisch ausgebohrten Fassungen befand;

für Stäbchen verschiedenen Durchmessers standen Fassungen mit entsprechenden Bohrungen zur Verfügung. Die Zentrierung der Stäbchen erfolgte auf einer besonderen Zentrierbank. Das Einkitten in die Fassungen konnte für Zimmertemperatur und — 63° C mit Siegellack vorgenommen werden; bei höheren Temperaturen wurde Harvard-Zahnzement benutzt*, der binnen 25 Minuten vollständig erhärtet, bis 25 kg aushielt und bis zu 150° C verwendbar war. Geringere Zentrierfehler gleichen sich bei Belastungsbeginn von selbst aus, wenn Siegellack benutzt ist; bei dem härteren Zementkitt scheint dies jedoch nicht einzutreten. Von der Benutzung des noch härteren Speckstein-Wasserglaskitts wurde daher abgesehen, zumal seine Erhärtungszeit viele Stunden beträgt.

§ 4. Beschaffenheit der Reißflächen. Wie schon die früheren Autoren gefunden und zum Teil auch photographisch festgehalten haben**, zerfällt die Zerreißfläche von Glasstäben fast stets in zwei Teile von charakteristisch verschiedener Oberflächenbeschaffenheit. Ein spiegelnd glattes, oval oder kreisförmig begrenztes Flächenstück, dessen Mittelpunkt meist an einer bestimmten Stelle des Randes der Reißfläche gelegen ist, wird im folgenden kurz als „Spiegel" bezeichnet. Die übrige Reißfläche ist uneben und weist eine mehr oder minder starke, vom Spiegel strahlenförmig ausgehende Furchung auf. Eine verwandte Zweiteilung der Bruchflächen ist bekanntlich oftmals auch für den Dauerbruch vielkristalliner metallischer Werkstoffe kennzeichnend. Die Aufteilung von Reißflächen in „Spiegel" und zugehöriges radiales Furchungsfeld wurde ferner im hiesigen Institut kürzlich auch an den Spalt„ebenen" stark spannungshaltiger Einkristalle festgestellt***. Sie kann demnach kaum für den Glaszustand als solchen eigentümlich sein, sondern dürfte hauptsächlich mit dem Spannungsgehalt des Materials und dem zeitlich ungleichförmigen Verlauf des Zerreißvorganges (§ 5) zusammenhängen. In der Tat ergab spannungshaltiges Gundelachglas bei Zimmertemperatur Spiegelflächen, die im Mittel (50 Versuche) 19% des Reißquerschnittes einnahmen, wogegen

---

* Für die freundliche Überlassung des benötigten Materials sind wir dem zahnärztlichen Institut der Universität (Prof. H. Heinroth) zu besonderem Dank verbunden.

** A. Winkelmann u. O. Schott, Wiedemanns Ann. **51**, 697, 1894 (Fig. 4 auf S. 718 daselbst zeigt die Reißfläche eines Stäbchens mit rechteckigem Querschnitt); C. Brodmann, Gött. Nachr. 1894, S. 44; H. Kamerlingh Onnes u. C. Braak, a. a. O., Fig. 1 u. 2 (kreisförmige Querschnitte); G. Gehlhoff u. M. Thomas, ZS. f. techn. Phys. **7**, 105, 1926, Fig. 7 (kreisförmiger Querschnitt); vgl. ferner auch F. W. Preston, Journ. Soc. Glass Techn. **10**, 234, 1926, Fig. 12.

*** A. Edner, erscheint in der Zeitschrift für Physik.

diese Zahl für das *entspannte* (d. h. weniger spannungshaltige) Gundelachglas (50 Versuche) 12% betrug. Die Ausmessung der Spiegelflächen erfolgte unter dem Mikroskop mit Hilfe eines Okular-Netzmikrometers auf etwa 10% genau.

Die Entstehung der „Spiegel" wird von allen Beobachtern mit lokalen, meist an der Stäbchenoberfläche gelegenen Inhomogenitäten in Verbindung gebracht. Bei den vorliegenden Versuchen wurden in einer Reihe von Fällen auch Innenspiegel festgestellt. Für ein unvorbehandeltes Stäbchen zeigt Fig. 1 eine Reißfläche dieser Art bei 40facher Vergrößerung. Mitunter ist die schuldtragende Inhomogenität im Zentrum des Innenspiegels noch nachträglich erkennbar, so in Fig. 3 oder in Fig. 6, wo das Zerreißen von

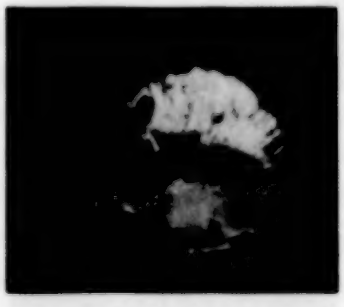


Fig. 1.
Innenspiegel auf der Reißfläche eines unvorbehandelten Stäbchens aus Gundelachglas.

einer Blase ausgegangen ist. Zuweilen trat ein Innenspiegel gleichzeitig mit einem Randspiegel auf, oftmals wurden auch zwei einander gegenüberliegende Randspiegel festgestellt.

Nach Brodmann soll eine Beseitigung der Spiegelbildung durch Abätzen der Oberflächenschicht der Stäbchen möglich sein, der „Feuerpolitur"; hierbei wurden sorgfältig gekühlte Glasstäbchen benutzt*. Wir haben dies an unseren Gläsern leider nicht vollständig zu bestätigen vermocht. Aus den sowohl an gespanntem wie an entspanntem Gundelachglas erhaltenen Ergebnissen (Tabelle 1) geht vielmehr hervor, daß die weitestgehende Herabsetzung der Spiegelflächen durch langdauerndes Abätzen der *nicht-entspannten* Stäbchen erzielt wurde, die gleiche Behandlung des entspannten Glases dagegen keine Verminderung der Spiegelgrößen bewirkt. Man sieht ferner, daß für den untersuchten Durchmesserbereich keine merkliche Abhängigkeit der prozentualen Spiegelgrößen vom Stäbchenquerschnitt zu verzeichnen ist. Für besonders kleine Stäbchen-

* Vgl. J. v. Kowalski, Wiedemanns Ann. **36**, 307, 1889 (übereinstimmendes Glasmaterial).

Tabelle 1.
Mittlere Spiegelgröße in Prozenten des Stäbchenquerschnitts für Gundelachglas von verschiedener Vorbehandlung.

Stäbchen-Durchmesser	Nicht entspannt					Entspannt	
	ungeätzt	abgeätzt				abgeätzt	ungeätzt
		30% H_2F_2	10% H_2F_2			10% H_2F_2	
		5 Min.	10 Min.	20 Min.	120 Min.	120 Min.	
~ 2 mm	19 %	10,7 %	5,5 %	—	—	13,7 %	12 %
~ 1 mm	17,3 %	—	—	5,7 %	4 %		

querschnitte ($< 0{,}5\,mm^2$) scheint allerdings eine reelle Abnahme der Spiegelgrößen angedeutet zu sein.

Während Innenspiegel bei ungeätzten Stäbchen nur vereinzelt gefunden wurden (Fig. 1), traten sie nach zweistündigem Abätzen in 10%iger

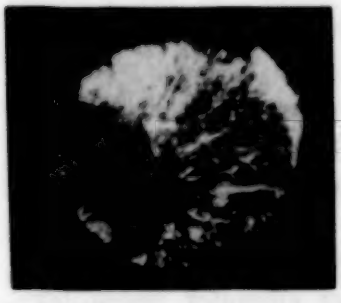


Fig. 2.

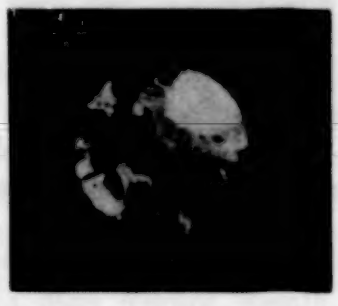


Fig. 3.

Fig. 4.

Innenspiegel auf den Reißflächen abgeätzter Stäbchen aus Gundelachglas.

Flußsäure mit bemerkenswerter Häufigkeit auf: bei nicht-entspannten Stäbchen waren nunmehr 20% aller Spiegel Innenspiegel, bei entspannten Stäbchen 16%. Die in Fig. 2 und 3 abgebildeten Innenspiegel von nicht entspannten Stäbchen wurden nach einer Ätzdauer von 10 Minuten erhalten, der in Fig. 4 gezeigte Innenspiegel nach 20 Minuten. Die Ätzung verursacht demnach eine merkliche Verkleinerung von Anzahl und Auswirkung der festigkeitsmindernden Oberflächeninhomogenitäten, wodurch eine stärkere Inanspruchnahme der im Glasinnern befindlichen Störungsstellen herbeigeführt wird. Ein genaueres Studium dieser, bekanntlich insbesondere für die technischen Festigkeitseigenschaften größerer Glaskörper wichtigen Innenstörungen, hätte noch eine wesentliche Vermehrung der Versuche erforderlich gemacht; die bisher verfügbaren Daten reichen für eine endgültige Beurteilung nicht aus, doch scheinen sie merkwürdiger-

weise auf keine Abnahme der Größe der Innenspiegel mit der Entspannung hinzudeuten, sondern eher auf das Gegenteil*.

Die Beziehung der Ausbildung von Randspiegeln zur lokalen Kerbwirkung oberflächlich gelegener Inhomogenitäten kann bei makroskopisch homogener Spannungsverteilung am unmittelbarsten durch Zerreißversuche an geritzten Glasstäben nachgewiesen werden, wobei die Ritzrichtung senkrecht zur Beanspruchungsrichtung zu wählen ist; die Spiegelflächen sind dann meist sehr groß, ja sie können selbst den gesamten Reißquerschnitt einnehmen, so daß damit ein bequemes Verfahren zur Untersuchung ganz großer Spiegelflächen gegeben ist. Bei inhomogener Beanspruchung, z. B. Biegung, bildet der Ritz allerdings nur dann den Ausgangsort eines Spiegels, wenn er auf der Zugseite des Stäbchens gelegen ist. Bei absichtlich mangelhafter Zentrierung von Zerreißstäbchen wurden die Randspiegel stets an der Stelle des Querschnittes gefunden, wo die Zugspannung am größten war. Da eine ideal vollkommene Zentrierung nicht erreichbar ist, sind Einflüsse dieser Art niemals völlig auszuschließen. Ein einigermaßen befriedigendes Kriterium für die Güte der Zentrierung dürfte jedoch das Auftreten von Doppelspiegeln darstellen, namentlich dann, wenn die Zentren zweier Randspiegel auf gegenüberliegenden Seiten des Reißquerschnittes gelegen sind. Unabgeätztes Gundelachglas zeigte im gespannten Zustande bei etwa 19%, im entspannten Zustande bei etwa 14% aller Zerreißversuche bei Zimmertemperatur Doppelspiegel, so daß mittels der zugehörigen Zerreißdaten eine Kontrolle der übrigen Zerreißwerte möglich war.

In Verbindung mit der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit war auch eine genauere Verfolgung der *Temperaturabhängigkeit der Spiegelgrößen* von Wichtigkeit. Die diesbezüglichen Messungen wurden ausschließlich an entspannten Stäbchen angestellt und sind für alle untersuchten Glassorten in Tabelle 2 zusammengefaßt. Zwischen — 60 und + 20° C ist keine wesentliche Änderung der Spiegelgrößen zu verzeichnen, hingegen treten bei 105° C zum Teil sehr große Spiegel auf; Fig. 5 und 6 geben charakteristische Beispiele hierfür. Leider ist anzunehmen, daß ein nicht unbeträchtlicher Teil der in höherer Temperatur

* Da die Stäbchen von ihrer Herstellung her vor allem in ihren peripheren Teilen Spannungen aufweisen, könnte sich die Entstehung im wesentlichen auf diese gespanntesten Teile beschränken und den Stäbchenkern merklich unverändert belassen, so daß dann keine Änderungen hinsichtlich der Eigenschaften von Innenspiegeln zu erwarten wären. Vielleicht kann man die erhaltenen Befunde mit dieser Folgerung noch als vereinbar ansehen.

Tabelle 2.

Mittlere Spiegelgröße in Prozenten der Stäbchenquerschnitte der untersuchten Glassorten bei verschiedenen Temperaturen. Entspannte Stäbchen, Durchmesser etwa 1 bis 2 mm.

Glassorte	— 60° C (Siegellackkittung) %	+ 20° C (Siegellackkittung) %	+ 105° C (Zementkittung) %
Greinerglas	8,4	7,3	20
Gundelachglas	11	11	48
Schott 16 776	15,3	18,2	40
Schott 22 354	13,2	10	30
Schott 21 282	8,3	12,7	58
Schott 22 968 . . .	—	29	—
Schott VS 7144. . .	30	28	57

gefundenen Zunahme der mittleren Spiegelgröße mit der hier erforderlichen Benutzung des unnachgiebigen Zementkitts (§ 3) zusammenhängt. Kontrollversuche bei Zimmertemperatur an Stäbchen aus Gundelachglas, die in den Fassungen des Zerreißapparates anstatt mit Siegellack mit Zementkitt befestigt waren, ergaben nämlich eine mittlere Spiegelgröße von 36% gegenüber dem sonstigen Wert von 11% — ein Unterschied, der glücklicherweise in der Größe der Zerreißfestigkeit, wie man sehen wird, nicht

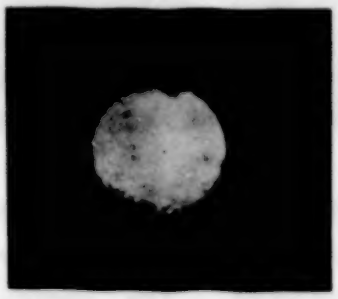


Fig. 5.

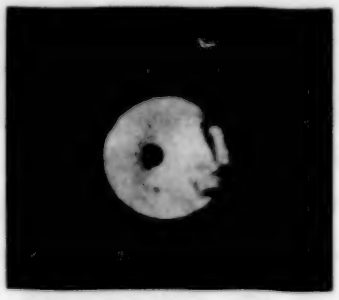


Fig. 6.

Reißflächen mit Innenspiegeln. Temperatur 105° C.

merklich zur Geltung kam. Immerhin zeigt sich hier das Bestehen eines reellen, wenn auch geringeren Temperatureffektes, als ihn die Zahlen der Tabelle 2 angeben. Eine reelle Abnahme der Spiegelgrößen bis zum völligen Verschwinden bei sehr tiefen Temperaturen wurde übrigens auch bei den eingangs erwähnten Beobachtungen von Onnes und Braak festgestellt, deren sehr dünne Glasfäden an den Enden ringförmig gebogen waren und daher keine Einkittung benötigten.

§ 5. Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit von der Spiegelgröße. Die Bestimmung der Zerreißfestigkeit konnte bei der benutzten mittleren Be-

lastungsgeschwindigkeit selbst im Falle ungünstigster Form des Stäbchenquerschnittes auf $\pm$ 2,5% gewährleistet werden. Eine genauere Bestimmung wäre zwar möglich, aber zwecklos gewesen, da die Schwankungen der Einzelwerte vielfach bedeutend größer sind, wie auch schon die älteren Autoren gefunden haben. Definiert man die Zerreißfestigkeit Z in der üblichen Weise als Verhältnis von Zerreißbelastung L und Stäbchenquerschnitt q,

$$Z = \frac{L}{q}, \tag{2}$$

so zeigt sich, daß sie mit der Größe des Querschnitts q, der Spiegelfläche s, sowie der Furchenweite veränderlich ist; kleine Stäbchenquerschnitte, kleine Spiegelflächen und enge Furchung der restlichen Bruchfläche liefern im allgemeinen höhere Z-Werte. Außerdem erscheint noch eine Abhängigkeit von der Belastungsgeschwindigkeit durch den Umstand angedeutet, daß bei unveränderlicher Dauerbelastung mehrfach erst nach längerer Belastungszeit ein Durchreißen stattfand, bei stetig zunehmender Belastung hingegen höhere Werte getragen wurden (oder sollte es sich um eine Wirkung unbemerkt gebliebener Erschütterungen handeln?).

Offenbar hängt die Größe der Zerreißbelastung vom *zeitlichen Verlauf des Reißvorganges* ab, der nach dem Aussehen der Reißfläche beurteilt, mindestens *zweiphasig* zu verlaufen scheint; die Bildung der Spiegelfläche dürfte mit erheblich geringerer Geschwindigkeit verlaufen als jene des gefurchten Teiles, wobei für letzteren *enge* Furchung wahrscheinlich auf besonders große Zerreißgeschwindigkeit hindeutet. Erfolgt die Ausbildung der Spiegelfläche so langsam, daß durch die Versuchsausführung noch eine merkliche Lastzunahme vor sich geht, bis das „schnelle" Durchreißen des restlichen Querschnittes eintritt, dann wirkt die Zerreißbelastung L auf den verkleinerten Querschnitt $q - s$ und man hätte als „wahre" Zerreißfestigkeit Z_0 im Falle der Spiegelbildung das Verhältnis

$$Z_0 = \frac{L}{q - s} = \frac{Z}{1 - s/q} \tag{3}$$

anzusehen. Ein derartiger Ansatz versagt offenkundig für den Fall sehr großer Spiegelflächen s, insbesondere im realisierbaren Grenzfalle $q \sim s$. Es war daher unumgänglich, vor allem die Abhängigkeit der nach (2) definierten gewöhnlichen Zerreißfestigkeit Z von der Spiegelgröße auf experimentellem Wege festzulegen.

Die Versuche wurden an spannungshaltigen sowie an entspannten Stäbchen aus Gundelachglas bei Zimmertemperatur durchgeführt. Zur

Elimination der Querschnittsabhängigkeit (§ 6) wurden zunächst nur Stäbchen mit 2,5 bis 4 mm² Querschnitt ausgewählt und bei möglichst gleichartiger Belastungsgeschwindigkeit geprüft. Die Ergebnisse der 36 einwandfrei verlaufenen Zerreißversuche an gespannten Stäbchen sind in Fig. 7 und 8 wiedergegeben. Trägt man Z als Funktion des Stäbchenquerschnittes auf, so erhält man eine ganz gesetzlose Punktwolke (obere Hälfte der Fig. 7); ihr Mittelwert $\overline{Z} = 8{,}05 \pm 1{,}08$ kg/mm² ist mit einem erheblich breiten Streubereich (siehe Figur) verknüpft ($\pm$ 13%). Wird Z

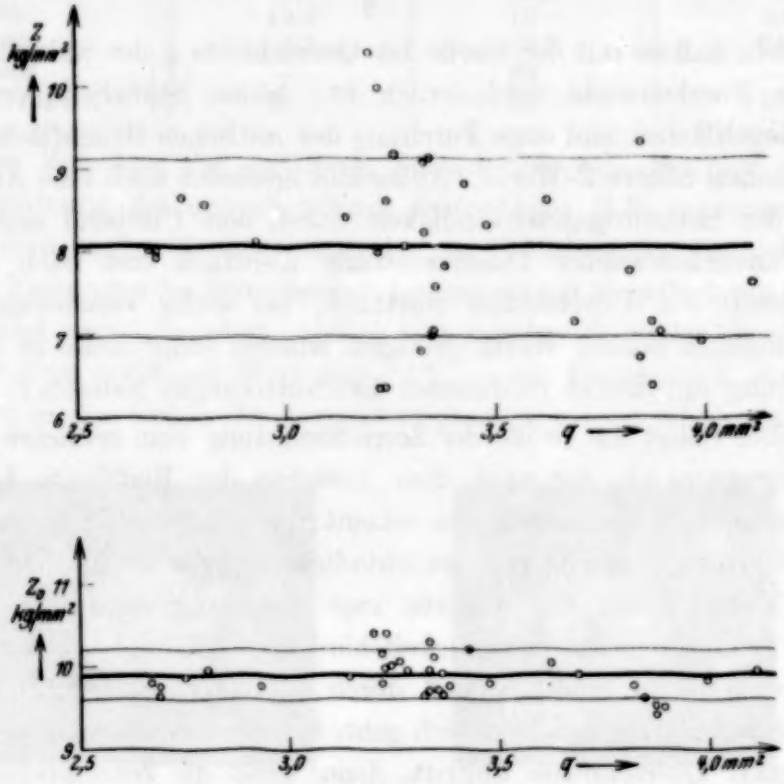


Fig. 7.
Zerreißfestigkeit Z und obere Zerreißgrenze Z_0 von spannungshaltigem Gundelachglas in Abhängigkeit vom Stäbchenquerschnitt. Zimmertemperatur.

dagegen als Funktion des Verhältnisses s/q von Spiegelfläche zu Stäbchenquerschnitt gezeichnet (obere Hälfte der Fig. 8), dann ergibt sich eine deutlich gesetzmäßige Punkteanordnung; die durch sie hindurchgezogene Ausgleichsgerade entspricht der Beziehung (3). In der unteren Hälfte der Fig. 7 und 8 sind die Einzelwerte Z_0 nach (3) in Abhängigkeit von q, bzw. s/q aufgetragen; man sieht, daß keine sichere Abhängigkeit von diesen beiden Größen vorhanden ist. Der Mittelwert $\overline{Z}_0 = 9{,}89 \pm 0{,}31$ kg/mm² ist durch einen auffallend schmalen Streubereich($\pm$ 3%) gekennzeichnet, der die Meßgenauigkeit ($\pm$ 2,5%) nur in geringem Maße übertrifft. Z_0 kann

demnach als *Materialkonstante des untersuchten Glases* angesehen werden. Im Sinne von (3) ist sie für den Fall der Spiegelbildung als eine Art „wahre" Zerreißfestigkeit anzusprechen, wenigstens für den bisher untersuchten Bereich von Spiegelgrößen s; sie entspricht einer *formalen* Extrapolation der gewöhnlichen, bei Spiegelbildung vorhandenen Zerreißfestigkeit Z auf die Spiegelgröße Null.

Um den Einfluß der Spiegelgröße auf die Zerreißfestigkeit Z (2) noch für höhere Werte von s festzustellen, wurden einige angeritzte Stäbchen (§ 4)

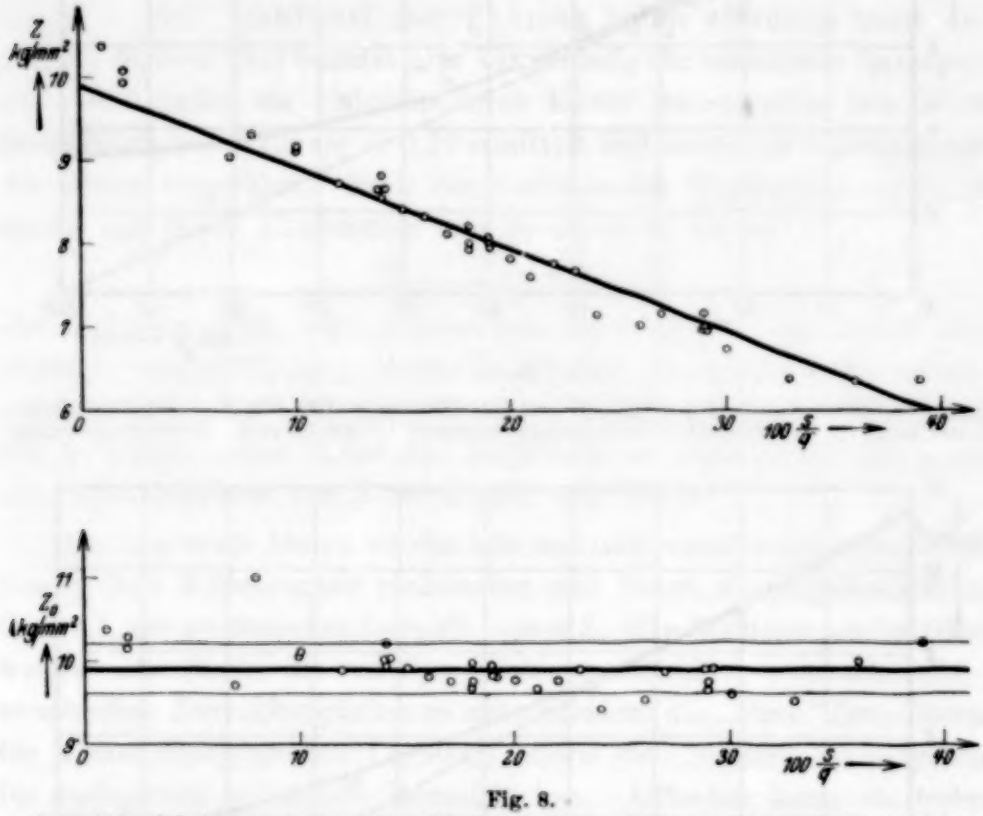


Fig. 8.
Zerreißfestigkeit Z und obere Zerreißgrenze Z_0 von spannungshaltigem Gundalachglas in Abhängigkeit von der relativen Spiegelgröße. Zimmertemperatur.

von sonst gleicher Beschaffenheit hinzugenommen. Die so erhaltenen Z-Werte sind in Fig. 9 mit Kreuzen bezeichnet, alle übrigen dagegen als Kreise eingetragen. Fig. 10 zeigt eine ebenso erhaltene Darstellung für entspannte Stäbchen aus Gundelachglas mit Durchmessern über 1,6 mm; ähnliche Ergebnisse sind für dünnere Stäbchen gefunden worden. Der zuerst erhaltene lineare Zusammenhang (3) stellt danach erwartungsgemäß nur ein Grenzgesetz dar, das etwa für $s/q < 0{,}4$ brauchbar ist; die ihm entsprechenden Geraden

$$Z = \overline{Z}_0 - \overline{Z}_0 \cdot \frac{s}{q} \tag{3a}$$

sind in Fig. 9 und 10 strichliert eingezeichnet. Die ausgezogenen Kurven entsprechen einer quadratischen Ausgleichsfunktion

$$Z = a + b \cdot \frac{s}{q} + c \cdot \left(\frac{s}{q}\right)^2, \tag{4}$$

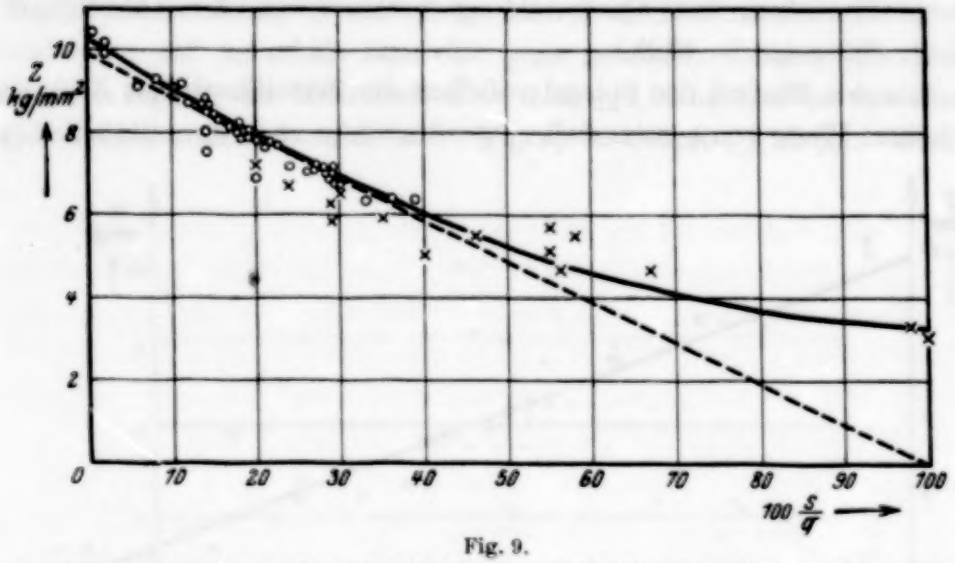


Fig. 9.
Zerreißfestigkeit Z von spannungshaltigem Gundelachglas (vgl. Fig. 8) in Abhängigkeit von der relativen Spiegelgröße. Stäbchendurchmesser 1,9 bis 2,3 mm. Zimmertemperatur.

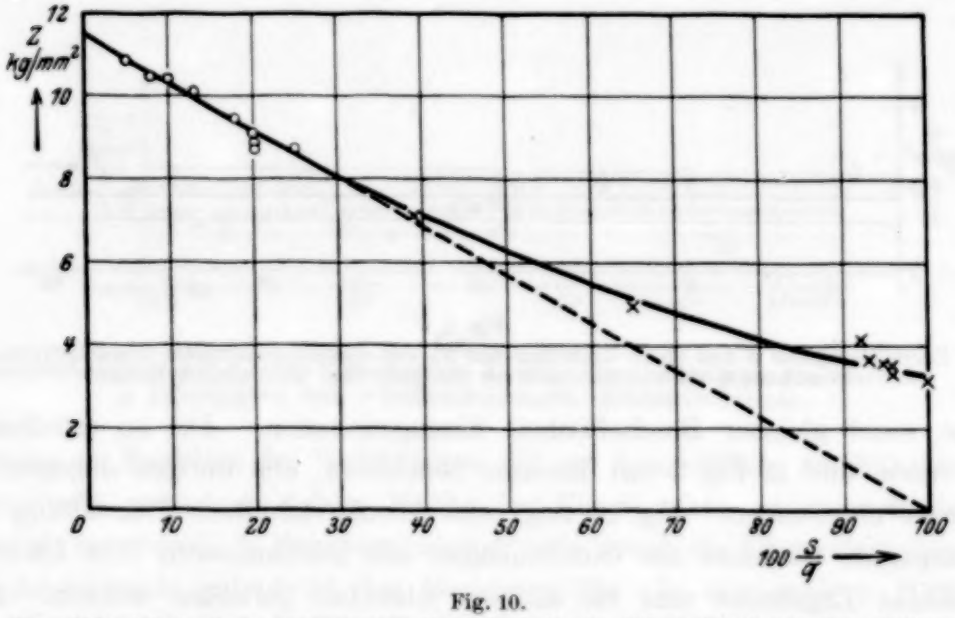


Fig. 10.
Zerreißfestigkeit Z von entspanntem Gundelachglas in Abhängigkeit von der relativen Spiegelgröße. Stäbchendurchmesser $> 1{,}6$ mm. Zimmertemperatur.

deren Konstanten natürlich zunächst nur interpolatorische Bedeutung besitzen; angenähert ist $a = -b = \overline{Z}_0$ und die strichlierte Gerade Tangente für $s = 0$. Man sieht jedenfalls, daß Z für $q = s$ einen wohldefinierten

Wert Z_u besitzt, der ebenso wie Z_0 eine Materialkonstante des Glases darstellt.

Die Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit von der Spiegelgröße wurde in geringerem Umfange ($0{,}05 < s/q < 0{,}3$) für Stäbchen mit 3 bis 4 mm Durchmesser bereits von Gehlhoff und Thomas untersucht. Die wenigen von ihnen wiedergegebenen Daten* können gleichfalls mittels der Beziehung (3a) zusammengefaßt werden, so daß diese außer für die hier geprüften Stäbchenquerschnitte zwischen 0,5 und 4 mm² auch für 7 bis 13 mm² gelten dürfte. Gehlhoff und Thomas haben allerdings nicht die Beziehung (3) bzw. (3a) benutzt; zur Vermeidung der unsicheren Extrapolation auf $s = 0$ haben sie vielmehr durch lokale Interpolation den Wert der Zerreißfestigkeit Z für $s/q = 0{,}10$ ermittelt und diesen als Materialkonstante der Gläser eingeführt. Nach den vorliegenden Ergebnissen ist Z_0 gleichwertig mit dieser Konvention und demnach zu setzen

$$Z_{\text{Gehlhoff}} = 0{,}90 \cdot Z_0. \tag{5}$$

Die Bedenken gegen eine *physikalische* Extrapolation auf $s = 0$ sind berechtigt, weil völlig spiegelfreie Reißflächen überhaupt nicht aufzutreten scheinen und bei $s \to 0$ mit einer merklichen Verengerung der Furchung des nichtspiegelnden Teiles der Reißfläche zu rechnen ist, die jedenfalls mit einer Zunahme von Z verbunden sein würde**.

Im Gegensatz hierzu ist der hier erstmals untersuchte Grenzübergang $s \to q$ ohne Schwierigkeit realisierbar und liefert die *physikalische untere Grenze Z_u der gewöhnlichen Zerreißfestigkeit Z*. Man hat demnach für Gläser — wie *für alle Stoffe, die mit Spiegelbildung zerreißen — grundsätzlich zwei verschiedene Zerreißfestigkeiten zu unterscheiden*: die *„obere" Zerreißgrenze Z_0* für kleine Spiegelgrößen ($< 40\%$), sowie die *„untere" Zerreißgrenze Z_u* für vollständig spiegelnde Zerreißflächen. Offenbar kann als *technische Sicherheitsgrenze* beim Zugversuch im Gegensatz zum bisherigen Gebrauch strenggenommen nur die *untere Zerreißgrenze* in Betracht kommen, um so mehr, als diese nur etwa $^1/_3$ bis $^1/_4$ der oberen Zerreißgrenze beträgt. Die nachfolgende Tabelle 3 enthält als Belege hierfür einige der gefundenen Zahlenwerte; in Fig. 11 (Kurven 3 und 4) ist ferner die Abhängigkeit der unteren und der oberen Zerreißgrenze für entspanntes Gundelachglas

* A. a. O., S. 110, Abb. 8.

** Dies scheint bei den an Spiegelglas ausgeführten Zerreißversuchen von G. Berndt, ZS. f. Instrkde. **40**, 20, 37, 56, 70, 1920 schon bei relativen Spiegelgrößen von 5 bis 10% stark hervorgetreten zu sein, da dieser Forscher S. 25/26 den Zusammenhang zwischen Z und s/q als angenähert hyperbolisch beschreibt (Zusatz bei der Korrektur).

vom Stäbchenquerschnitt (§ 6) wiedergegeben. Eine eingehendere Untersuchung der unteren Zerreißgrenze war im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht beabsichtigt; sie soll im hiesigen Institut von anderer Seite durchgeführt werden.

Tabelle 3.
Obere und untere Zerreißgrenze von Gläsern.

Glasart und Vorbehandlung	Versuchstemperatur °C	Querschnitt qmm	Obere Zerreißgrenze kg/qmm	Untere Zerreißgrenze kg/qmm
Gundelachglas				
gespannt	20	5,1	9,89	3,2
entspannt	20	4,20	11,05	3,09
entspannt	102	1,13	10,73	3,98
Schott 21 282 entspannt	106	1,67	12,8	3,16

§ 6. Einfluß des Stäbchenquerschnittes und der Vorbehandlung des Glasmaterials auf die Zerreißfestigkeit. Nachdem sich gezeigt hat, daß Z_0 nach (3) für jedes Glas eine wohldefinierte Materialkonstante darstellt, kann der Einfluß der Versuchsparameter — Stäbchenquerschnitt, Vorbehandlung, Versuchstemperatur — auf diese Größe unabhängig von der jeweiligen besonderen Ausbildung der Bruchfläche näher untersucht werden. Da die genauere Bedeutung von Z_0 im vorigen Abschnitt erörtert ist, möge Z_0 im folgenden der Einfachheit halber kurz als *die Zerreißfestigkeit* schlechthin bezeichnet werden dürfen.

Die Tatsache, daß die Zerreißfestigkeit der Gläser mit abnehmendem Stäbchenquerschnitt stark anwächst, ist für sehr kleine Durchmesser d (0,1 bis 0,0033 mm) an einem bestimmten Kaliglas bekanntlich von Griffith untersucht worden*. Er gibt für die Zerreißfestigkeit Z die (auf kg/mm² umgerechnete) Interpolationsformel an

$$Z = 15{,}75 \cdot \frac{d + 0{,}112}{d + 0{,}0015},$$

wonach für $d > 1$ mm eine praktisch konstante Zugfestigkeit von 15,75 kg/mm² vorhanden sein sollte. Ähnlich hohe Werte sind bei $d \sim 1{,}8$ mm an dem von Brodmann untersuchten Thüringer Glas gefunden worden und auch die bisher angeführten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit fallen in diesen Größenbereich. Die bei größeren Stäbchendurchmessern angestellten Zerreißversuche von Winkelmann und Schott (rechteckige

* A. A. Griffith, Trans. Roy. Soc. (A) **221**, 163, 1921; vgl. A. Smekal, Kohäsion der Festkörper, Nr. 14, in Auerbach-Hort, Handbuch der physikalischen und technischen Mechanik, Bd. IV, 2, Leipzig, Barth, 1931.

Querschnitte, entsprechend $d \sim 5$ mm), sowie Gehlhoff und Thomas ($d = 3 - 4$ mm) haben demgegenüber durchwegs um 50 bis 70% kleinere Zerreißfestigkeiten geliefert. Mittels der in beiden Fällen aufgestellten Tabellen zur angenäherten Berechnung der Zerreißfestigkeit eines beliebigen Glases von gegebener Zusammensetzung findet man z. B. für das von Griffith benutzte Glas (69,2% SiO_2, 0,9% Na_2O, 12,0% K_2O, 11,8% Al_2O_3, 4,5% CaO, 0,9% MnO) anstatt des Griffithschen Wertes 15,75 kg/mm² nach Winkelmann und Schott etwa 7,6 kg/mm², nach Gehlhoff und Thomas gar nur [trotz Berücksichtigung von (5)!] 4,9 kg/mm². Es scheint demnach auch noch für Stäbchendurchmesser > 1 mm eine merkliche Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit vom Stäbchenquerschnitt vorhanden sein zu müssen. Bei den vorliegenden Versuchen wurde mit Rücksicht auf die erforderlichen großen Zerreißlasten zwar nur in Einzelfällen über $d = 2{,}2$ mm hinausgegangen; eine ausreichend sichere Bestimmung der Querschnittsabhängigkeit im Bereiche $1 \leqq d \leqq 2{,}2$ konnte aber auch für eine etwaige Querschnittsabhängigkeit bei größeren Durchmessern bereits genügende Anhaltspunkte liefern.

Zur Klärung der Verhältnisse diente wiederum das Gundelachglas, an dem damit zusammenhängend auch der Einfluß verschiedenartiger Vorbehandlung der Stäbchen verfolgt wurde. Einige der erhaltenen Ergebnisse sind in Fig. 11 dargestellt; die eingetragenen Punkte sind fast stets durch Mittelbildung über eine größere Anzahl von Zerreißwerten für benachbarte Querschnittsgrößen erhalten worden. Die früher gefundene praktische Unabhängigkeit der Zerreißfestigkeit *spannungshaltiger* Stäbchen vom Querschnitt (Fig. 7) ist auf das dort geprüfte Querschnittsintervall beschränkt und jedenfalls nur annäherungsweise zutreffend, wie der steile Anstieg nach der Seite der kleineren Querschnitte beweist (Kurve 1). Durch Abätzen der spannungshaltigen Stäbchen (vgl. Tabelle 1) konnte der bereits von Brodmann gefundene Anstieg der Zerreißfestigkeit bestätigt werden; er betrug im Gebiete der geringen Querschnittsabhängigkeit z. B. nach kurzdauernder Ätzung (5 Minuten, 30%ige Flußsäure) etwa 15%, wird aber um den Preis einer erheblichen Zunahme der Streuung der Versuchswerte erkauft. Die Wirkung einer zweistündigen, möglichst gleichmäßigen Abätzung der gespannten Stäbchen konnte wegen der enormen Festigkeitszunahme nur im Gebiete der kleinen Querschnitte näher untersucht werden (Kurve 2). — Die besonders eingehend bestimmte Festigkeitskurve der *entspannten* Stäbchen (Kurve 3) läßt durch ihren Verlauf keinen Zweifel übrig, *daß die Festigkeitsabnahme mit zunehmendem Querschnitt* im Sinne der obigen Erwartung *auch noch bei größeren als den untersuchten*

Querschnitten bestehen bleibt. Zweistündiges Abätzen der entspannten Stäbchen gibt, abgesehen von einer wenig bedeutenden Festigkeitszunahme bei den größeren Querschnitten, nahezu den gleichen Kurvenverlauf wie die unabgeätzten entspannten Stäbchen (Kurve 3), so daß eine zeichnerische Trennung hiervon in der Figur nicht möglich gewesen wäre.

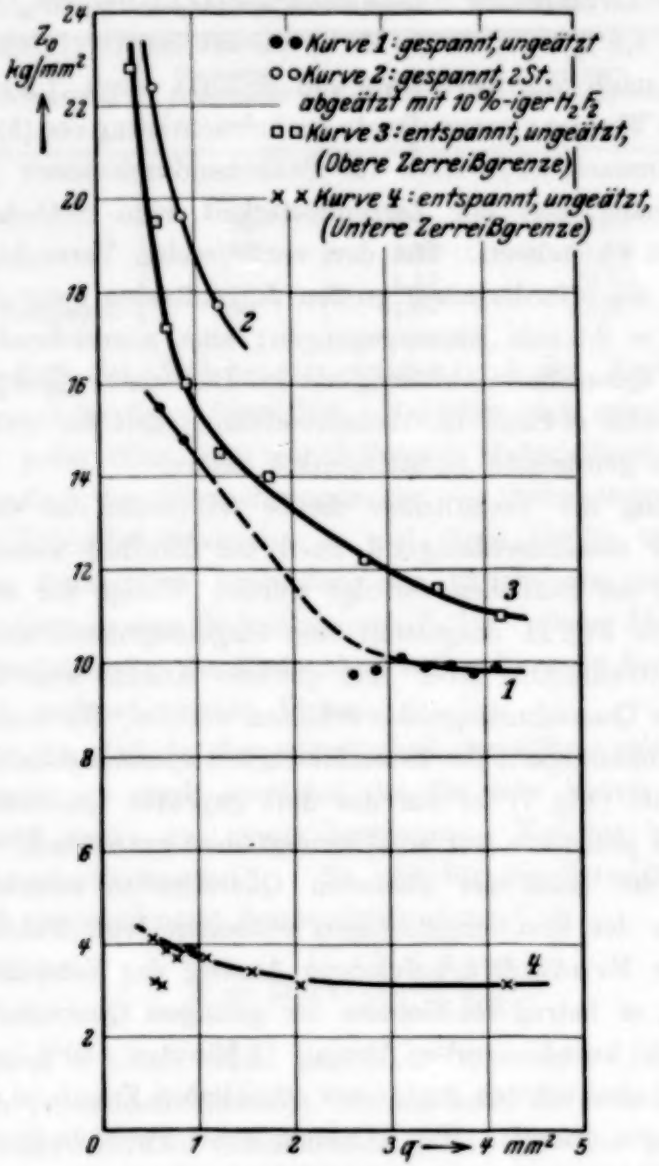


Fig. 11.
Abhängigkeit der oberen (Kurve 1 bis 3) sowie der unteren Zerreißgrenze (Kurve 4) des Gundelachglases vom Stäbchenquerschnitt. Zimmertemperatur.

Wir erinnern daran, daß auch die mittlere Spiegelgröße der *entspannten* Stäbchen durch das Abätzen keine sichere Veränderung erfuhr (Tabelle 1). Bleibt die mittlere Spiegelgröße gleich, dann gilt dies also auch für die

Festigkeit-Querschnittcharakteristik des Glases (entspannte Stäbchen), nimmt die Spiegelgröße infolge der Ätzung ab, so ergeben sich höher gelegene Festigkeitskurven (gespannte Stäbchen). Da die Beziehung der Spiegelgröße zur Zerreißfestigkeit Z_0 bereits durch die Gleichung (3) klargestellt ist, kann der in Rede stehende Effekt am einfachsten dahin gedeutet werden, daß die Ursachen der Spiegelbildung wie auch die für die Größe von Z_0 maßgebenden Faktoren verwandter Natur sind und durch die Ätzung in gleichsinniger Weise beeinflußt werden. Die Ätzung verändert nun die Oberflächenbeschaffenheit des Glases, mit der die Spiegelbildung nahe zusammenhängt (§ 4). *Auch die Zerreißfestigkeit Z_0 wird demnach durch die Oberflächeninhomogenitäten beeinflußt*, obgleich hier der Einfluß der *Spiegel*bildung bereits eliminiert erscheint. Das liegt ganz im Sinne der Griffithschen Bruchtheorie und der Tatsache, daß Z_0 noch weit unterhalb einer „molekularen" Zerreißfestigkeit gelegen ist, der es sich darum — in bisher noch unverstandener Weise — mit abnehmendem Stäbchenquerschnitt annähern kann.

Um beurteilen zu können, inwieweit die bei großen Stäbchenquerschnitten erhaltenen niedrigen Zerreißfestigkeiten mit der hier gefundenen Querschnittsabhängigkeit von Z_0 vereinbar sind, ist die Fig. 12 gezeichnet worden. Wie bereits oben (§ 2) erwähnt, diente das Schottglas Nr. 22968 als Ersatz für das Winkelmann-Schottsche Glas Nr. 5, ebenso das Schottglas Nr. 21282 für das Winkelmann-Schottsche Glas Nr. 8. Von den letzteren beiden Gläsern haben Winkelmann und Schott die von ihnen gefundenen Maximalwerte von Z samt den zugehörigen (quadratischen) Stäbchenquerschnitten mitgeteilt; indem diese Maximalwerte für Z_0 gesetzt und die äquivalenten Durchmesser für runde Stäbchen ermittelt wurden, konnten diese Daten in Fig. 12 verwertet werden. Zur Illustration des allgemeinen Kurvenverlaufs ist daselbst zunächst das Verhalten des Greinerglases als Kurve 1 eingetragen, für das aus den Beobachtungen von Onnes und Braak ein spiegelfreier Versuchswert ($\sim Z_0$) für einen sehr kleinen Stäbchendurchmesser benutzt werden konnte. Das Schottglas Nr. 22968 (Kurve 2) zeigte bei dem größten untersuchten Stäbchendurchmesser eine sehr große Streuung, so daß der hierfür eingetragene Punkt wahrscheinlich bedeutungslos ist; das Glas zeigte deutliche Alterungserscheinungen, die Oberfläche der Stäbchen wurde durch das Erhitzen undurchsichtig, milchig-trübe. Es wurde daher durch das Material der Schottschen Versuchsschmelze VS 7144 mit der gleichen chemischen Zusammensetzung wie Nr. 22968 ersetzt, an dem sich die sehr regelmäßig verlaufende Kurve 2a ergab; man sieht, daß ihre

Verlängerung ohne jeden Zwang durch den Winkelmann-Schottschen Versuchswert gezogen werden kann. Zum gleichen Ergebnis führt das Verhalten des (nicht frisch hergestellten) Schottglases Nr. 21282, dessen Kurve 3 allerdings eine nicht so große Regelmäßigkeit besitzt.

Aus der chemischen Zusammensetzung der Gläser konnten ferner die Zerreißfestigkeiten Z_0 nach dem von Gehlhoff und Thomas an-

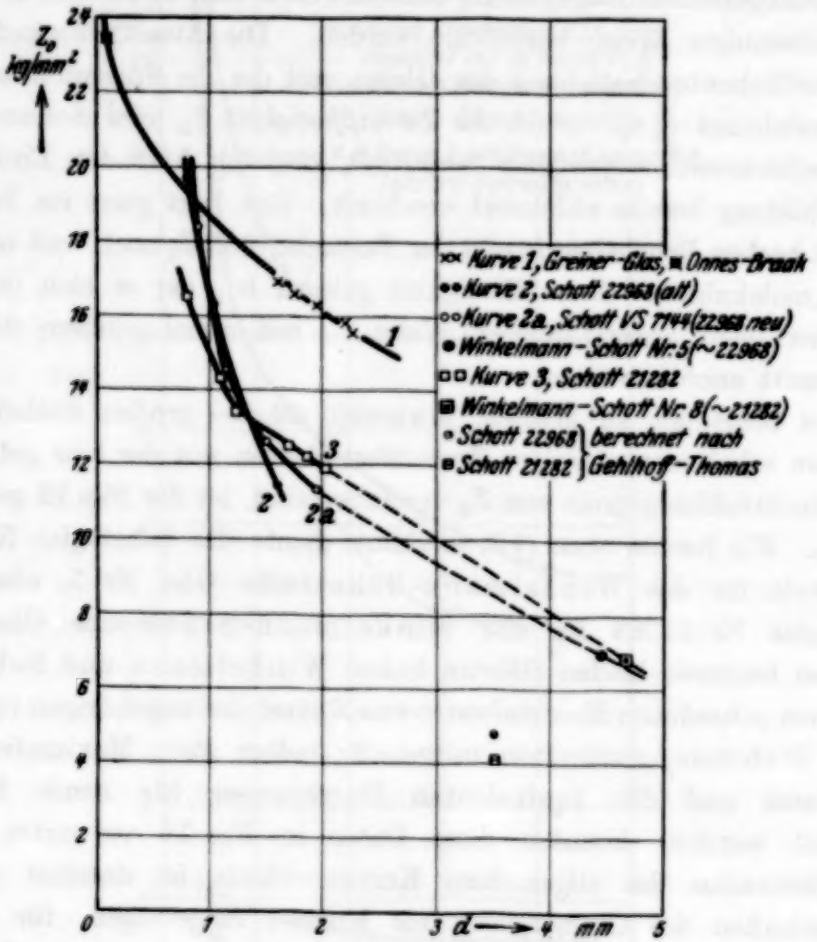


Fig. 12.
Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit Z_0 entspannter Gläser vom Stäbchendurchmesser. Zimmertemperatur.

gegebenen Verfahren für Stäbchendurchmesser zwischen 3 und 4 mm berechnet werden. Die von Gehlhoff und Thomas aus ihren Versuchen an Dreikomponentengläsern mit einer festgehaltenen Komponente abgeleitete Tabelle gestattet zunächst nur die Ermittlung der *Differenz* der Zerreißfestigkeiten zweier Gläser von verschiedener bekannter chemischer Zusammensetzung; um zu Absolutwerten zu gelangen, sollte grundsätzlich die Kenntnis der Zerreißfestigkeit eines *einzigen* beliebigen Glases von

bekannter Zusammensetzung ausreichen, falls das zugrunde gelegte Rechenverfahren tatsächlich brauchbar ist. Leider zeigt sich bereits an den vier von Gehlhoff und Thomas mitgeteilten Mehrkomponentengläsern*, daß eine richtige Vorrausberechnung ihrer Zerreißfestigkeitsunterschiede nicht befriedigend gelingt; die resultierenden Festigkeitswerte können um mehr als 10% unsicher sein. Für das Schottglas Nr. 22968 wurden auf Grund dieser vier Gläser unter Berücksichtigung von (5) die Werte errechnet: 4,3, 4,7, 5,1, 5,2 kg/mm², deren Mittelwert in die Fig. 12 eingetragen wurde, ähnlich auch für das Schottsche Glas Nr. 21282. Es scheint, daß beide Werte, im Gegensatz zu den Winkelmann-Schottschen Daten, viel zu klein sind und mit dem Verlauf der Kurven 2a und 3 schwerlich vereinbart werden können**. Offenbar bedarf die Größe der Zerreißfestigkeit für Stäbchendurchmesser zwischen 3 und 5 mm dringend der Nachprüfung. Doch darf aus der erfolgreichen Verbindungsmöglichkeit der vorliegenden Messungen mit den Winkelmann-Schottschen Ergebnissen schon jetzt wenigstens gefolgert werden, *daß die Abnahme der Zerreißfestigkeit Z_0 auch für die großen, bei den älteren Untersuchungen geprüften Stäbchenquerschnitte noch fortbesteht.*

Tabelle 4.

Gemessene und berechnete Zerreißfestigkeiten der untersuchten Schottgläser in kg/qmm ***für Zimmertemperatur.***

Nr.	Schottsche Gläser			Nr.	Winkelmann-Schottsche Gläser		
	gemessen	berechnet			gemessen	berechnet	berechnet
	von Müller	nach W.-S.	nach G.-T.		von W.-S.	von W.-S.	nach G.-T.
	○ 2 mm²	□ 14–19 mm²	○ 7–13 mm²		□ 14–19 mm²	□ 14–19 mm²	○ 7–13 mm²
22 968	12,3***	7,71	x	5	6,95	7,75	$y\,(=x+0{,}39)$
21 282	12,7	7,65	$x-0{,}73$	8	6,79	7,38	$y-1{,}62$
22 354	12,4	7,51	$x-0{,}56$	90	—	6,89	$y-1{,}54$
16 776	11,1	7,90	$x-0{,}93$	91	—	8,01	$y-1{,}20$

* Die in Verbindung mit der Tabelle 5 von Gehlhoff und Thomas (a. a. O.) betonte Übereinstimmung beruht auf einem Rechenversehen.

** Dagegen scheint es, daß die Kurve 2 des sehr alten Schottglases Nr. 22968 mit dem nach Gehlhoff und Thomas berechneten Zerreißfestigkeitswert allenfalls in Verbindung gebracht werden könnte. Möglicherweise sind die Versuche von Gehlhoff und Thomas an bereits sehr stark gealterten Gläsern angestellt. Ein Hinweis auf den möglichen Einfluß der Alterung (Kristallisation?) des Glases auf die Höhe der Zerreißfestigkeit findet sich für sehr dünne Fäden bereits bei Griffith, ferner in der bei Abschluß des Manuskriptes erschienenen Untersuchung von O. Reinkober u. G. Brümmel, Phys. ZS. **32**, 243, 1931.

*** VS 7144.

Die Tabelle 4 enthält eine Zusammenstellung der gemessenen und der nach Winkelmann-Schott (W.-S.) bzw. Gehlhoff und Thomas (G.-T.) berechneten Zerreißfestigkeiten für die vier in der vorliegenden Arbeit untersuchten Schottgläser, sowie für die Winkelmann-Schottschen Gläser, an deren Stelle (vgl. § 2) sie ausgewählt worden waren. Man sieht zunächst, daß nur die Winkelmann-Schottsche Berechnungsweise (für rechteckige Querschnitte von 14 bis 19 mm²) den hier für (runde) Querschnitte von 1,5 mm² gefundenen Gang der Zerreißwerte einigermaßen befriedigend wiedergibt, ferner, daß nach der gleichen Berechnungsweise beurteilt, die Ersatzgläser auch hinsichtlich der Zerreißfestigkeiten den entsprechenden Winkelmann-Schottschen Gläsern nahestehen. Die nach Gehlhoff und Thomas durchgeführte Berechnung der Differenzen der Zerreißfestigkeiten scheint auf die hier betrachteten Mehrkomponentengläser nicht ohne weiteres anwendbar zu sein.

§ 7. Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit. Da Z_0 im Bereiche der untersuchten Stäbchenquerschnitte von den letzteren abhängig ist, wurde die Zerreißfestigkeit auch bei -60^0 C und $+105^0$ C für mindestens zwei verschiedene Stäbchenquerschnitte bestimmt. Die erhaltenen Werte wurden wiederum für Stäbchen mit benachbarten Querschnittsgrößen gemittelt, um den Einfluß der individuellen Verschiedenheiten des Stäbchenmaterials auszugleichen. Die so gewonnenen Mittelwerte sind, für jede der sechs untersuchten Glassorten gesondert, in der Fig. 13 in Abhängigkeit vom Stäbchenquerschnitt dargestellt; durch die zu gleichen Temperaturen gehörigen Punkte sind nach Möglichkeit Ausgleichskurven gezogen worden. Die Gläser wurden für die Temperaturversuche ausschließlich im *entspannten* Zustande geprüft.

Bei den Schottgläsern Nr. 22968 und 21282 ist nur die eingehender festgelegte Kurve für Zimmertemperatur gezeichnet; die bei höherer und tieferer Temperatur erhaltenen Mittelwerte fallen entweder in unmittelbare Nähe dieser Kurve oder sie finden sich gesetzlos im Streubereich der ‚Zimmertemperaturwerte. Bei diesen beiden Gläsern ist demnach innerhalb der dadurch gekennzeichneten Meßgenauigkeit keine Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit feststellbar.

Im Gegensatz hierzu liegen die Hoch- und Tieftemperaturmittelwerte der Schottgläser Nr. 22354 und 16776 unabhängig von den Zimmertemperaturkurven auf besonderen Kurvenzügen. Die Streubereiche der drei Mittelwertkurven überdecken sich dabei *nicht*, abgesehen von dem nicht ausreichend geklärten Gebiete der dickeren Stäbchen in tieferer Temperatur. Bei dem am ausführlichsten untersuchten Gundelachglas ist

auch diese Unklarheit beseitigt und man erkennt, *daß die Zerreißfestigkeit für alle untersuchten Querschnitte mit steigender Temperatur abnimmt.* Ein gleiches Verhalten zeigt offenbar das sehr viel festere Greinerglas; da hier

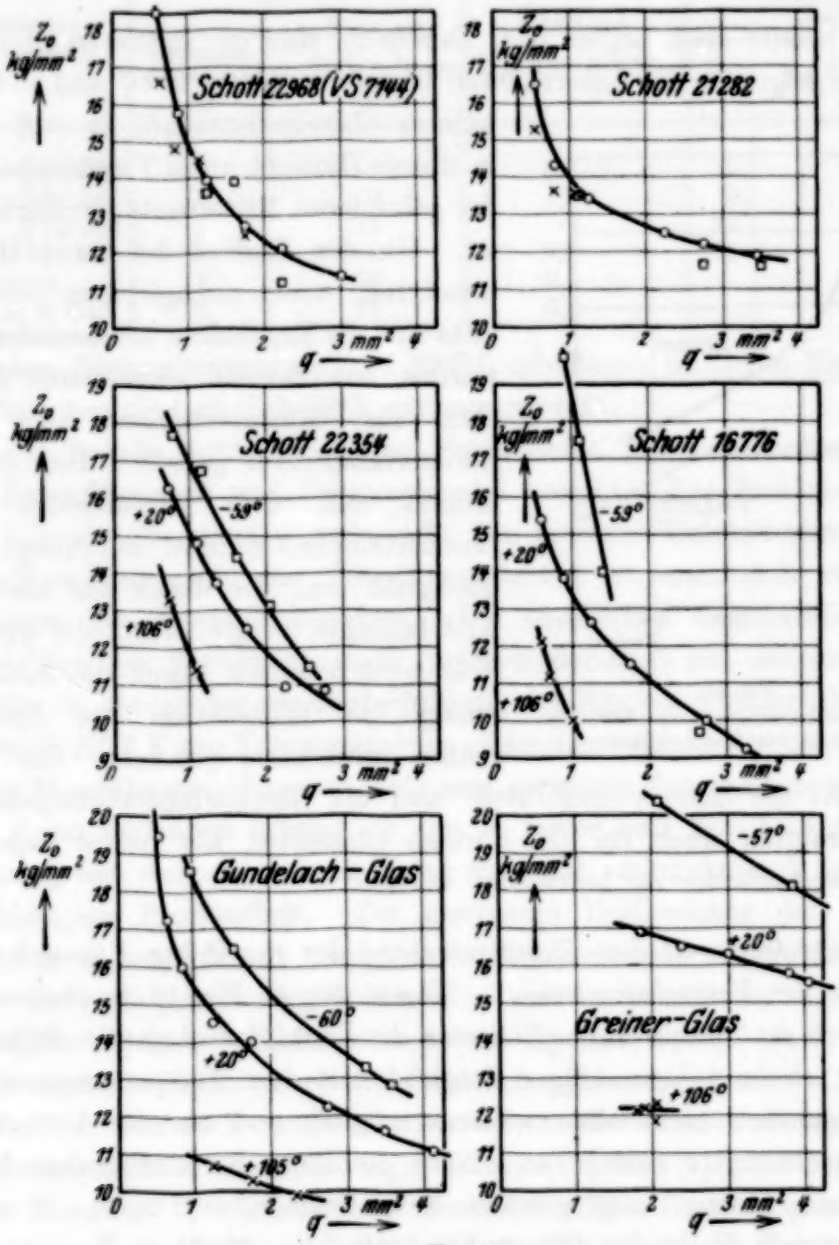


Fig. 13.
Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit Z_0 der im entspannten Zustande untersuchten Glassorten von Temperatur und Stäbchenquerschnitt.

für die Mittelbildung nicht genug zahlreiche Einzelwerte vorlagen, sind in die Figur nur die Höchstwerte der Zerreißfestigkeit eingetragen, die gleichwohl von ausreichender Regelmäßigkeit sind. Da sie meist nahezu

spiegelfreien Reißflächen zugehören, ist hier überdies ein Vergleich mit den von Onnes und Braak bei sehr tiefen Temperaturen für sehr enge Querschnitte ($\sim 0{,}07$ mm^2) erhaltenen spiegelfreien Höchstwerten ausführbar (Fig. 14).

Wie bereits oben betont (§ 4, Tabelle 2), sind die mittleren prozentischen Spiegelgrößen der untersuchten Glassorten bei $+20^0$ C und -60^0 C nahezu übereinstimmend, so daß auch in dieser Hinsicht volle Vergleichbarkeit der gefundenen Mittelwerte gewährleistet ist. Um den Einfluß des bei $+105^0$ C benutzten, wenig nachgiebigen Zementkitts auf die Ergebnisse kennenzulernen, wurden mit Zement eingekittete Stäbchen des Gundelachglases auch bei Zimmertemperatur geprüft. Ihre Daten ordnen sich dem Streubereich der Zimmertemperaturkurve durchwegs befriedigend ein; die durch den härteren Kitt bedingte Vergrößerung der Spiegel (§ 4) wird demnach durch die nach (3) ermöglichte Elimination der Spiegelgrößen unwirksam gemacht. Die Verschiedenheit der Zimmertemperatur- und der Hochtemperaturergebnisse durfte daraufhin auch für die übrigen Glassorten als reelles Ergebnis der Temperaturänderung betrachtet werden.

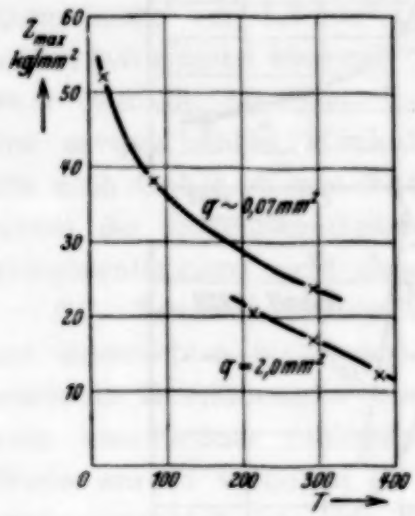


Fig. 14.
Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit des Greinerglases.

§ 8. Vergleich mit dem Temperaturgang der elastischen Eigenschaften. Diskussion der Versuchsergebnisse. Wegen der in Fig. 13 erscheinenden *Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der Zerreißfestigkeit vom Stäbchenquerschnitt* ist ein zahlenmäßiger Vergleich mit dem Temperaturgang des Elastizitätsmoduls nicht ohne weiteres möglich und nur für bestimmte Stäbchenquerschnitte ausführbar. Nach der Lage der verfügbaren Meßpunkte wurde hierzu 1 mm^2 gewählt, beim Greinerglas 2 mm^2. Es zeigt sich, daß gerade die beiden Gläser, bei denen keine meßbare Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit gefunden wurde, diejenigen sind, an welchen Herr Schulze den geringsten Temperaturgang der Elastizität erhalten hat. Ebenso stimmt das Glas mit der größten Temperaturveränderlichkeit von Z_0 mit dem des größten Temperaturkoeffizienten der Elastizität überein (Greinerglas). Die für den Temperaturbereich

Tabelle 5.

Mittlere Temperaturkoeffizienten der Zerreißfestigkeit und des Elastizitätsmoduls der untersuchten Glassorten im entspannten Zustande.

Glassorte (entspannt)	Vorliegende Arbeit		Nach Schulze	Winkelmann-Schottsche Gläser	
	Stäbchenquerschnitt mm²	$100\,\frac{Z_{0,20}-Z_{0,100}}{Z_{0,20}}$	$100\,\frac{E_{20}-E_{100}}{E_{20}}$	Nr.	$100\,\frac{E_{20}-E_{100}}{E_{20}}$
Schott 22 968	1	0	0,91*	5	0,01
Schott 21 282	1	0	1,2	8	0,00
Schott 22 354	1	22	—	90	3,30
Schott 16 776	1	25	2,2	91	3,32
Gundelach	1	29	2,1		
Greiner & Co.	2	27	3,8		

zwischen Zimmertemperatur und 100° C erhaltenen mittleren Temperaturkoeffizienten sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Die Tabelle ergibt, daß eine *gleichsinnige Temperaturveränderlichkeit von Zerreißfestigkeit und Dehnungsmodul* besteht. Der Festigkeitsanstieg mit fallender Temperatur entspricht den älteren Wahrnehmungen (§ 1). Der Temperaturgang der Zerreißfestigkeiten ist ersichtlich viel größer als jener des Elastizitätsmoduls. Die elastischen Grenzdehnungen im Augenblick des Zerreißens, Z_0/E, nehmen demnach mit steigender Temperatur ab, ebenso der zur Herbeiführung des Bruches erforderliche Arbeitsaufwand, $Z_0^2/2\,E$ pro Volumeneinheit. Alles dies widerspricht der Griffithschen Bruchtheorie, die gemäß (1) eine geringere Temperaturabhängigkeit von Z_0 zu verlangen scheint als von E, ferner eine Zunahme der Grenzdehnung mit steigender Temperatur und eine makroskopisch temperatur*un*abhängige Brucharbeit. Zur genaueren Bestimmung der Beziehung zwischen Z_0 und E auf Grund ihrer Temperaturempfindlichkeit reichen aber die vorliegenden Ergebnisse nicht aus — für die beiden Gläser mit geringster Temperaturabhängigkeit von Z_0 und E muß es sogar offen bleiben, ob ein Widerspruch mit (1) überhaupt vorhanden ist. Tatsächlich ist bei der von v. Kowalski untersuchten Temperaturabhängigkeit der Biegungsfestigkeit eines Thüringer Glases eine mit (1) qualitativ verträgliche Zunahme der elastischen Grenzdehnungen mit steigender Temperatur aufgetreten**, auch hat sich die Griffithsche Bruchtheorie in verschiedenen anderen Richtungen qualitativ und selbst quantitativ durchaus bewährt***. Im Sinne der Griffithschen Voraussetzungen

* Nicht entspannt.

** Vgl. A. Smekal, Kohäsion der Festkörper, a. a. O., Nr. 16.

*** Ebenda, Nr. 10 bis 15, 37.

liegt ferner, was in der vorliegenden Arbeit an Erfahrungen über die Bedeutung der *Inhomogenitäten* des Glases für die Bruchflächenausbildung hinzugekommen ist (§ 4). Vor allem aber beruht die Auffassung des Zerreißens als eines *zeitlichen Vorganges* und die damit zusammenhängende Berücksichtigung des Einflusses der Spiegelflächen mittels der Beziehung (3) (§ 5) wesentlich auf dem Gedankenkreis der Griffithschen Vorstellungen.

Gerade der hier in den Vordergrund getretene zeitliche Charakter des Bruchvorganges und die Möglichkeit seiner teilweisen Erfassung mittels der Beziehung (3) weisen andererseits darauf hin, daß eine Benutzung der Griffithschen Beziehung (1) zur Deutung der für die spiegelfreie Zerreißfestigkeit Z_0 gefundenen Gesetzmäßigkeiten von vornherein gar nicht berechtigt sein dürfte. Die Griffithsche Formel gibt tatsächlich nichts anderes als jene Spannung S^*, bei der ein isolierter, von Anfang an vorhandener Riß seine Länge zu vergrößern beginnt. Nur wenn die Rißerweiterung zur Ausbildung der gesamten Bruchfläche fortschreitet, ohne daß hierzu ein weiterer Arbeitsaufwand erforderlich wäre, nur dann sollte die Formel (1) auf die Zerreißfestigkeit anwendbar sein. Es scheint, daß dies bei geritzten Glasstäbchen der Fall sein könnte, bei denen die Spiegelfläche den gesamten Bruchquerschnitt einnimmt (§ 4); die Griffithsche Beziehung (1) für die *Grenzspannung* S^* wäre dann vielleicht auf die *untere Zerreißgrenze* Z_u (§ 5) anwendbar†. Bei der Betätigung der in dieser Arbeit genauer untersuchten *oberen Zerreißgrenze* Z_0 dagegen wird die Spiegelbildung von der Entstehung gefurchter Teile der Zerreißflächen gefolgt, wofür ein größerer Arbeitsaufwand benötigt wird. Die deutliche Zunahme der mittleren Spiegelgrößen mit der Temperatur (§ 4, Tabelle 2) beweist, daß die Größe des nichtspiegelnden Anteiles der Bruchflächen durch die jeweilige Temperaturlage mitbestimmt wird. Es ist daher durchaus denkbar und wahrscheinlich, daß die Wärmebewegung an der Ausbildung der Furchungsfläche auch direkten Anteil nimmt und so die stärkere Temperaturabhängigkeit der oberen Zerreißgrenze Z_0 erklärlich macht.

---

† Aus den spärlichen Daten der Tabelle 3 entnimmt man immerhin, daß die untere Zerreißgrenze Z_u *keine* starke Temperaturabhängigkeit besitzen dürfte, wie das nach dem verhältnismäßig kleinen Temperaturkoeffizienten des Elastizitätsmoduls in Verbindung mit der Griffithschen Beziehung (1) tatsächlich zu erwarten wäre. Ferner sei hervorgehoben, daß die von Griffith selbst erbrachte quantitative experimentelle Bestätigung seiner Bruchformel sich gleichfalls ausschließlich *geritzter* Glaskörper bedient, zunächst natürlich in der Absicht, die Dimensionen des primären Risses festzulegen; wahrscheinlich wird dadurch aber auch hier für eine Rißerweiterung gesorgt, die bis zum völligen Bruch möglichst ohne weitere Energiezufuhr erfolgen kann.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Abhängigkeit der Größe des spiegelnden Anteiles der Reißflächen von Glasstäbchen verschiedener Beschaffenheit in Abhängigkeit von ihrer Temperatur und Vorbehandlung untersucht (§ 4).

2. Der Vorgang des Zerreißens wird als *zeitlicher Vorgang* aufgefaßt, wodurch eine formelmäßige Darstellung des Einflusses mäßiger Spiegelgrößen (5 bis 40% des Stäbchenquerschnittes) auf die gewöhnliche Zugfestigkeit möglich wird. Die in dieser Beziehung auftretende einzige Materialkonstante Z_0 wird als *obere Zerreißgrenze* für das Reißen mit Spiegelbildung eingeführt (§ 5).

3. Ist die Reißfläche zur Gänze spiegelnd, wie oftmals bei angeritzten Stäbchen oder in hoher Temperatur, so erfolgt das Reißen bei einer bestimmten minimalen Zerreißfestigkeit, die als *untere Zerreißgrenze* Z_u bezeichnet wird und gleichfalls eine Materialkonstante vorstellt. Sie ist als eigentliche technische Sicherheitsgrenze des Glases bei Zugbeanspruchung anzusehen (§ 5).

4. Die obere Zerreißgrenze Z_0 ist im untersuchten Querschnittsbereich (0,4 bis 4 mm²) mit dem Stäbchenquerschnitt merklich veränderlich und dürfte auch bei den großen Querschnitten der bisherigen technischen Versuche (10 bis 15 mm²) noch keinen unveränderlichen Endwert annehmen. Z_0 hängt besonders bei spannungshaltigen Glasstäbchen von der Vorbehandlung ab; es scheint nach längerer Alterung eines Glases namentlich für größere Stäbchenquerschnitte stark abzusinken (§ 6).

5. Die obere Zerreißgrenze Z_0 ist auch bei -60^0 C und $+105^0$ C mit dem Stäbchenquerschnitt merklich veränderlich. Bei Temperatursteigerung bleibt Z_0 je nach der chemischen Zusammensetzung eines Glases entweder unverändert oder nimmt ab (§ 7).

6. Die Temperaturabhängigkeit der oberen Zerreißgrenze Z_0 einer Glasart ist desto stärker, je größer der Temperaturgang ihres Elastizitätsmoduls. Der Temperaturkoeffizient von Z_0 ist bei den Gläsern mit bedeutender Temperaturabhängigkeit erheblich größer als der des Elastizitätsmoduls. Das widerspricht anscheinend den Folgerungen der Griffithschen Bruchtheorie, doch zeigt sich, daß diese ohne weitere Ausgestaltung nur für die untere Zerreißgrenze Z_u der Gläser maßgebend sein dürfte.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, März 1931.

Über die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls einiger Glassorten.

Von **A. K. Gerhard Schulze** in Halle (Saale).

(Eingegangen am 28. März 1931.)

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls von fünf verschiedenen Glassorten. Die Temperaturkoeffizienten sind für die entspannten Gläser kleiner als für spannungshaltiges Material.

Zur Prüfung der Griffithschen Theorie der Zerreißfestigkeit spröder Körper durch die Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit ist eine Kenntnis des Temperaturganges der elastischen Eigenschaften erforderlich. In der vorangehenden Arbeit von K. H. H. Müller wird diese Prüfung an einigen Glasarten vorgenommen, bei welchen die Temperaturabhängigkeit des E-Moduls zunächst nur auf Grund der Winkelmannschen Ergebnisse* an Gläsern nahe benachbarter chemischer Zusammensetzung annähernd beurteilt werden konnte. Die nachfolgenden Beobachtungen wurden angestellt, um die tatsächlichen elastischen Eigenschaften der benutzten Gläser kennenzulernen.

Die Messungen wurden mittels der bekannten, zuerst von A. König angewendeten Biegungsmethode und Spiegelablesung* ausgeführt. Der zylindrische Glasstab (Durchmesser etwa 2 mm) war auf zwei gekerbten stumpfwinkligen Schneiden von 20 cm Abstand aufgelagert; die in der Mitte angreifenden Belastungen (etwa 20 g) erfolgten stoßfrei mittels einer Arretiervorrichtung. Der Stab befand sich bis auf das den Spiegel betätigende Ende innerhalb eines elektrischen Ofens von ausreichend gleichmäßiger Temperaturverteilung. Als Meßtemperaturen wurden 20, 100 und 200° C gewählt; höhere Temperaturen schieden wegen der starken elastischen Nachwirkung aus, die bei einigen Gläsern schon in Zimmertemperatur störend war. Die Unterschiede zwischen einzelnen Stäben lagen weit außerhalb der Fehlergrenzen; sie sind zum Teil auf größere Abweichungen von der angenommenen Zylindergestalt der Stäbe zurückzuführen, teilweise aber auch auf Verschiedenheiten der Wärmevergangenheit bzw. des Spannungsgehaltes. Mehrstündiges Tempern bei der Transformationstemperatur ergab Zunahme der E-Moduln, d. h. einen deutlichen Entspannungseffekt, jedoch keine wesentliche Ver-

* Vgl. A. Winkelmann, Wied. Ann. **61**, 105; 1897; ferner A. Winkelmann u. O. Schott, ebenda **51**, 697, 1894.

besserung hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der E-Moduln. Gegenüber der Unsicherheit der E-Werte zeigte sich eine viel gleichmäßigere *Reproduzierbarkeit ihrer Temperaturkoeffizienten*, so daß auf eine weitere langwierige Vorbehandlung des Materials zur Erzielung scharfer E-Werte verzichtet werden konnte.

Tabelle 1.

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

Herkunft und Bezeichnung der Glassorte	E in kg/qmm bei	$\left(1-\frac{E_t}{E_{20}}\right)\cdot 100$ bei	
	20° C	100° C	200° C
	Unvorbehandelte Glasstäbe		
Greiner & Co., Stützerbach .	7072—7198	5,2	12,0
Gundelach, Gehlberg . . .	6860—7120	3,2	8,0
Schott-Jena, Nr. 16776 . . .	6818—6928	4,4	11,7
„ „ Nr. 21282 . . .	6270	1,1	2,7
„ „ Nr. 22968 . . .	7075—7143	0,91	1,76
	Getemperte Glasstäbe		
Greiner & Co., Stützerbach .	7133—7255	3,8	9,9
Gundelach, Gehlberg	7000—7280	2,1	5,6
Schott-Jena, Nr. 16776 . . .	7007—7435	2,2	7,8
„ „ Nr. 21282 . . .	6965—7050	1,2	2,9
„ „ Nr. 22968 . . .	—	—	—

Die Ergebnisse sind in der vorstehenden Tabelle zusammengefaßt. Sie sind von ähnlichem Charakter wie bei den von Winkelmann untersuchten Glassorten*. Das Thüringer Glas von Greiner & Co. in Stützerbach besitzt einen größeren Temperaturgang des Elastizitätsmoduls als sämtliche Winkelmannschen Gläser, bleibt jedoch diesbezüglich zurück hinter einem von v. Kowalski untersuchten Thüringer Glas mit etwa doppelt so großem Temperaturkoeffizienten**, das von Greiner & Friedrichs in Stützerbach bezogen war. Gegenüber dem bisher Bekannten zeigt sich ferner, daß ähnlich den Elastizitätsmoduln auch die *Temperaturkoeffizienten der Elastizitätsmoduln mit dem Spannungsgehalt der Gläser etwas veränderlich* sind.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, Februar 1931.

* Vgl. A. Winkelmann, a. a. O.

** J. v. Kowalski, Wied. Ann. **39**, 155, 1890.

(Mitteilung aus dem Mineralog.-petrogr. Institut der Universität Leipzig Nr. 271 und der Versuchsanstalt der I. G. Farbenindustrie Griesheim-Elektron Bitterfeld.)

Studien an Magnesium und Magnesiumlegierungen.

Von **E. Schiebold** in Leipzig und **G. Siebel** in Bitterfeld.

Mit 29 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Februar 1931.)

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Magnesiumeinkristallen aus dem Schmelzfluß beschrieben. Lösungsversuche an Magnesiumkristallen aus einem langsam erstarrten Gußblock ergaben einen orientierten chemischen Angriff. Es wurden die Translations- und Zwillingselemente an Mg-Kristallen und ferner die Fasertexturen von gepreßten Mg-Stangen und Drähten und Blechen bestimmt.

1. Herstellung von Magnesiumkristallen aus dem Schmelzfluß.

Nach mißglückten Versuchen, geeignete Magnesiumkristalle nach dem Ziehverfahren von Czochralski herzustellen, wurde dies Verfahren von A. Beck und G. Siebel so abgeändert, daß die Kristalle möglichst unter Ausschluß der Atmosphäre und langsam geleiteter Erstarrung in einem Eisenrohr aus der Schmelze gezogen wurden. In Fig. 1 ist die Apparatur schematisch wiedergegeben.

In einem Eisenrohr (5), das durch einen Gashahn (6) verschließbar ist, befindet sich ein Graphitrohr, das den Zweck hat, den Kristall durch Zerklopfen des Rohres möglichst undeformiert entfernen zu können. Beide Rohre werden vermittelst eines Drahtes über eine Rolle (7) bei geöffnetem Hahn langsam in geschmolzenes Magnesium (2) eingetaucht, dessen Temperatur im elektrischen Ofen (1) während des ganzen Versuchs möglichst konstant auf 710 bis 720° C gehalten wird. Nachdem die Rohre sich genügend aufgeheizt haben, wird der Hahn geschlossen und das Eisenrohr mit Hilfe eines Uhrwerks langsam aus der mit Karnallit abgedeckten Schmelze gezogen. Durch den in dem Raume über der Schmelze des Graphitrohres entstehenden Unterdruck wird die Schmelze in dem Rohre vor weiterer Oxydation geschützt und die Schmelze kann nicht von dem anfangs entstehenden Kristall abreißen. Die Ziehgeschwindigkeiten betrugen 1, 5 und 8 cm in der Stunde. Es gelang auf diese Weise, Kristalle bis zu 10 mm Stärke und 200 mm Länge herzustellen, die durch Ätzen und röntgenographisch als einwandfrei befunden wurden. Um Einkristalle bis 20 mm Durchmesser zu erzeugen, wurde ein trichterförmiger Eisenaufsatz (4) in

das Graphitrohr eingesetzt, durch den die seitlich wachsenden Kristalle abgefangen werden und nur der axial wachsende Kristall sich ungehindert entwickeln kann. Die Orientierung der so hergestellten Kristalle wurde auf röntgenographischem Wege bestimmt, wie weiter unten ausführlich

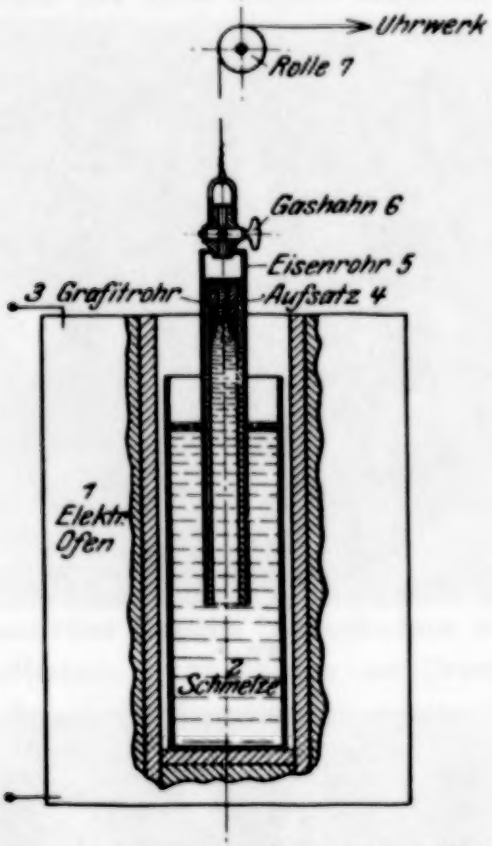


Fig. 1. Apparatur zur Herstellung von Schmelzflußkristallen.

besprochen wird. Der Orientierungsbereich betrug bei den oben angegebenen Ziehgeschwindigkeiten $\chi_B = 37 - 76^0$ (Winkel zwischen Basis und Stabachse).

II. Orientierter chemischer Angriff bei Magnesiumkristallen.

1. Allgemeines. Bekanntlich haben Lösungsversuche an Mineralien* und Metalleinkristallen** ergeben, daß der chemische Angriff in den einzelnen Richtungen mit verschiedener Geschwindigkeit erfolgt. Ferner hängt die Lösungsgeschwindigkeit von der Art und der Konzentration

* A. Johnsen, Wachstum und Auflösung der Kristalle. Leipzig 1910. F. Rinne, Die Kristalle als Vorbilder des feinbaulichen Wesens der Materie. Berlin 1921.

** R. Gross u. B. Schmidt, Dissertation Greifswald, 1924; R. Gross, F. Koref u. Moers, ZS. f. Phys. **22**, 317, 1924.

des Lösungsmittels und der Lösungsgenossen sowie von der Temperatur ab. Beim Lösen eines kugelförmigen Kristalls in einem geeigneten Lösungsmittel geht die Kugel in einen regelmäßigen Lösungskörper über. Diese Anisotropie der Lösungsgeschwindigkeit macht sich auch in einem Kristall-

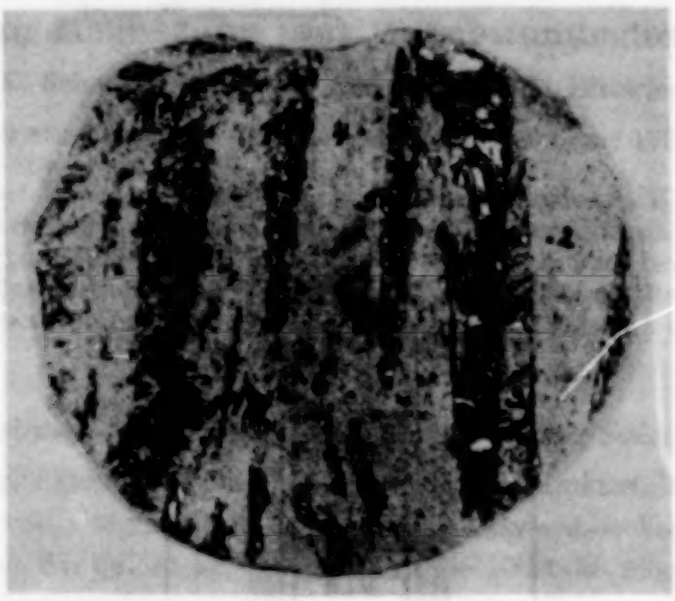


Fig. 2.

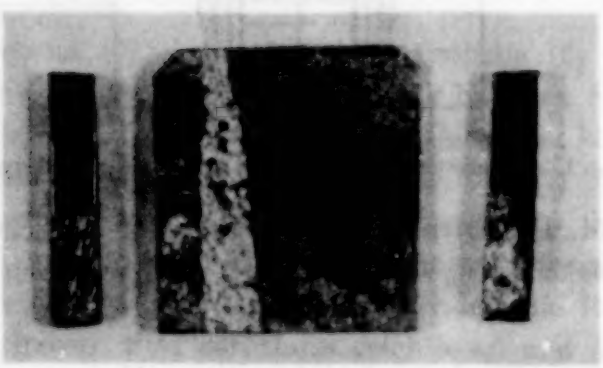


Fig. 3.
Verschieden starker chemischer Angriff bei Magnesiumkristallen*
(Stengelkristalle in einem langsam erstarrten Gußblock).

haufwerk noch bemerkbar. Von Glauner und Glocker** war die Beobachtung gemacht worden, daß sich ein in der Würfellage rekristallisiertes, polykristallines Kupferblech in einer Mischung von Essigsäure und Wasser-

* Die chemische Analyse ergab: 0,01% Si, 0,03% Fe + Al, 0,01% Mn. Rest: Mg.

** R. Glauner u. R. Glocker, ZS. f. Metallkde. **20**, 244, 1928.

stoffsuperoxyd 1,5- bis 2mal schneller auflöst als ein regellos rekristallisiertes Kupferblech.

Lösungsversuche* an Magnesiumkristallen ergaben ebenfalls eine von der Orientierung abhängige Lösungsgeschwindigkeit. Es zeigte sich, daß einzelne Stengelkristalle aus einem langsam erstarrten Block bei der Einwirkung von Salzlösungen stark angegriffen wurden, während andere Kristalle vollkommen blank blieben bzw. sich mit einer dünnen, schützenden Oxydschicht überzogen. Der Angriff erfolgt anfangs punktförmig, und allmählich reihen sich die größer werdenden Punkte in parallel zueinander angeordnete Streifen an. Chemisch und metallographisch konnten keine Inhomogenitäten der sich verschieden verhaltenden Kristalle nachgewiesen werden.

Es lag deshalb die Vermutung nahe, daß es sich bei dem verschiedenartigen Angriff der Kristalle, wie aus Fig. 2 und 3 ersichtlich, um einen Orientierungseffekt handelte.

2. Bestimmung der Kristallorientierung. Die Orientierungsbestimmung der Kristalle wurde nach der von E. Schiebold und G. Sachs** ausgearbeiteten Methode auf röntgenographischem Wege durchgeführt. Nach dieser Methode ist es bei Kenntnis des Kristallsystems und der Kristallstruktur möglich, aus einer einzigen Laueaufnahme die Gitterorientierung einwandfrei zu bestimmen. Das Prinzip der Orientierungsbestimmung beruht bekanntlich darauf, daß die meistens unsymmetrische Laueaufnahme in eine stereographische Projektion übertragen und dann durch entsprechende Drehung der Polkugel ein symmetrisches Bild abgeleitet wird. Folgende Figuren zeigen einige Laueaufnahmen von angegriffenen und nicht angegriffenen Magnesiumkristallen.

Wie man sieht, sind die Aufnahmen Fig. 4 von einem nicht angegriffenen Kristall und Fig. 5 von einem angegriffenen Kristall charakteristisch voneinander verschieden.

In den Fig. 6 und 7 sind die wichtigsten Polfiguren*** für die Zonenachsen [0001] und [11$\bar{2}$0] gezeichnet. Die relativen Intensitätsstufen

---

* Nach bisher noch unveröffentlichten Versuchen von A. Beck und W. Schultze.

** E. Schiebold u. G. Sachs, ZS. f. Krist. **63**, 34, 1926. Nr. 1/2.

*** Diese Schablonen können (abgesehen von den Intensitätsverhältnissen) auch bei anderen hexagonalen Kristallen, deren Achsenverhältnis von dem des Magnesiums $a : c = 1 : 1{,}62$ nicht zu sehr abweicht, verwandt werden. Benutzt man nur die Prismenzone zur Identifizierung, so gilt die Darstellung für alle hexagonalen bzw. trigonalen Kristalle. Die Schablonen können in Verbindung eines Wulffschen Netzes vom Durchmesser 304 mm vom Leipziger Mineralog. Institut bezogen werden.

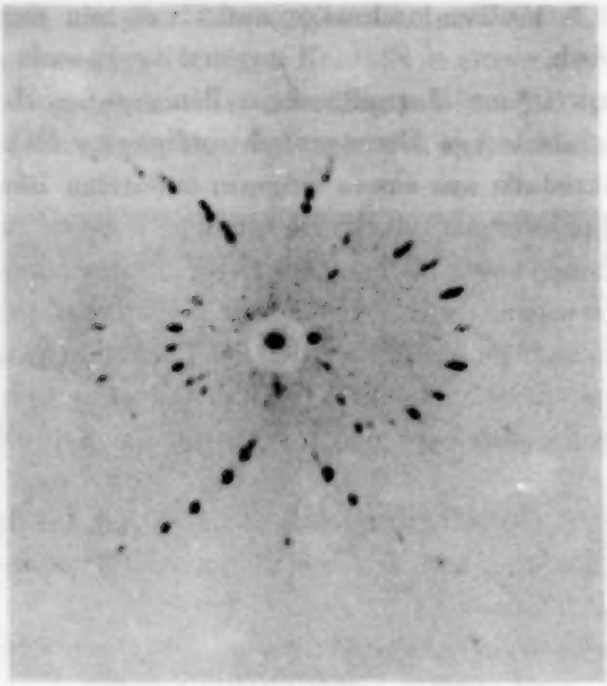


Fig. 4.
Laue-Aufnahme eines nicht angegriffenen Magnesiumkristalles
(Primärstrahl nahezu ⊥ Prisma I-Stellung).

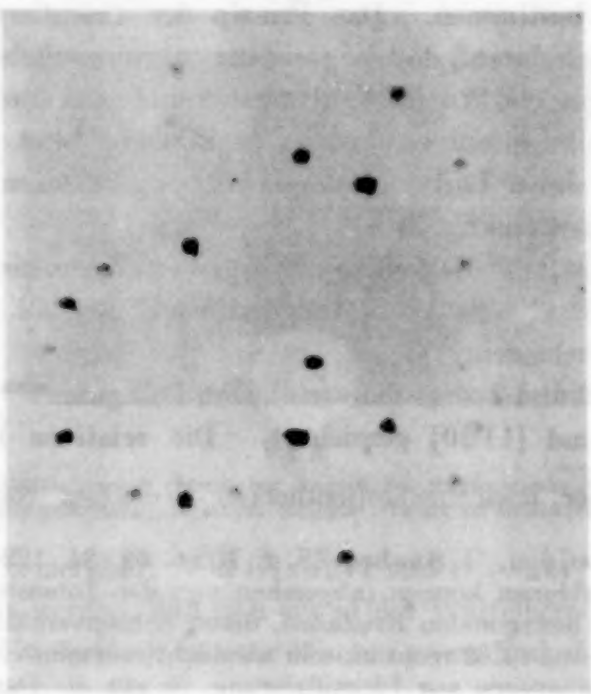


Fig. 5.
Laue-Aufnahme eines angegriffenen Magnesiumkristalles
(Primärstrahl nahezu ⊥ Basisfläche).

der wichtigsten reflektierenden Netzebenen des Magnesiumgitters* sind durch die Größe der Kreise wiedergegeben und wurden nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$J_0 \text{ prop. } \frac{\Sigma^2}{\sin^2 \vartheta/2},$$

$$\Sigma = 1 + e^{\pi i l} \cdot e^{\frac{\pi i}{3}(2h+4k)},$$

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = \frac{1}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{a^2}{4c^2} l^2.$$

Σ bedeutet den Strukturfaktor.

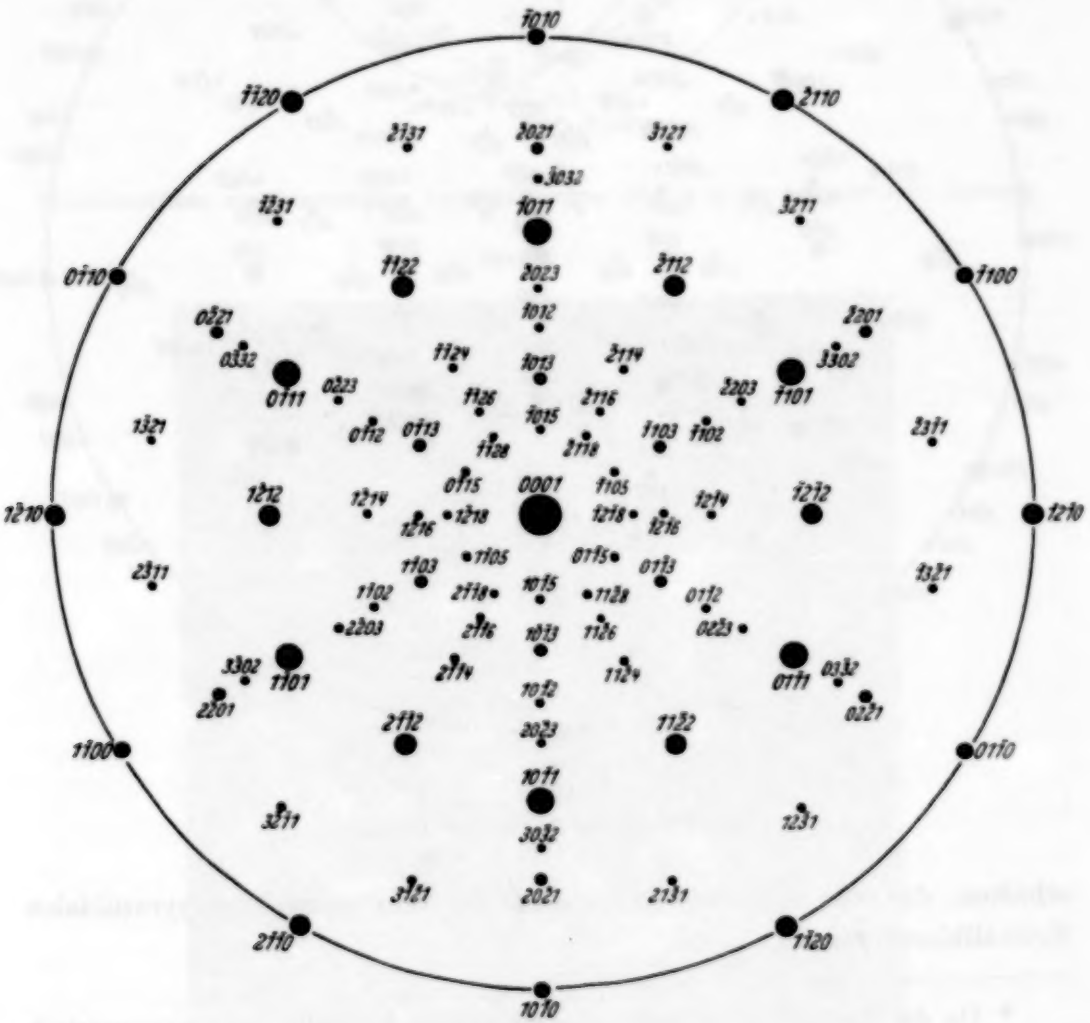


Fig. 6.
Polfigur für die Zonenachse [0001].

* Vgl. R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. Berlin 1927.

In Fig. 8 ist die Umwälzung der unsymmetrischen Laueaufnahme (Fig. 5) in die symmetrische Stellung und die Lage der Kristallachsen in der Probe wiedergegeben.

Zur Prüfung wurde der Kristall auf einem Fedorowschen Drehtisch in die berechnete symmetrische Lage gebracht und das Lauebild der Fig. 9

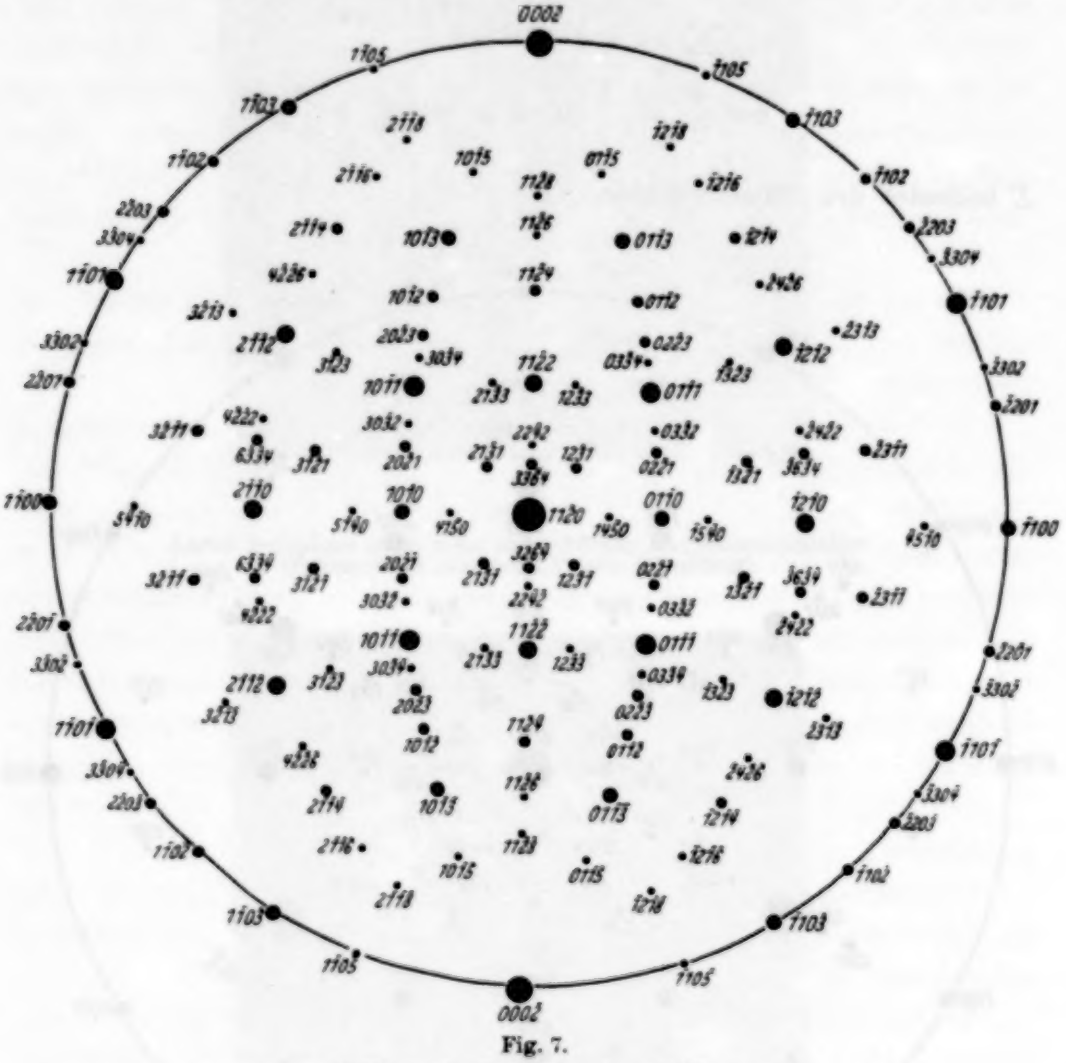


Fig. 7.
Polfigur für die Zonenachse [11$\bar{2}$0].

erhalten, das sehr schön die Symmetrie der dihexagonalen-dipyramidalen Kristallklasse zeigt*.

* Da der Laueeffekt schwach absorbierender Kristalle zentrosymmetrisch ist, kann die Kristallsymmetrie auch dihexagonal-pyramidal oder dihexagonal-trapezoedrisch sein. Der kristallographische Befund und die Ätzfiguren deuten auf die dihexagonal-dipyramidale Klasse hin. (Vgl. P. v. Groth, Chem. Krist. I, Teil 1902; C. Hlawatsch, ZS. f. Krist. **32**, 497, 1900.)

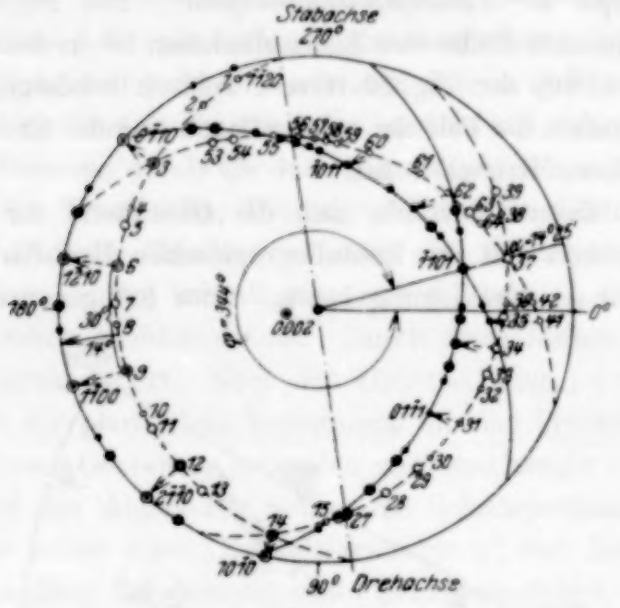


Fig. 8.
Umwälzung der unsymmetrischen Laue-Aufnahme (Fig. 5) in die symmetrische Stellung.

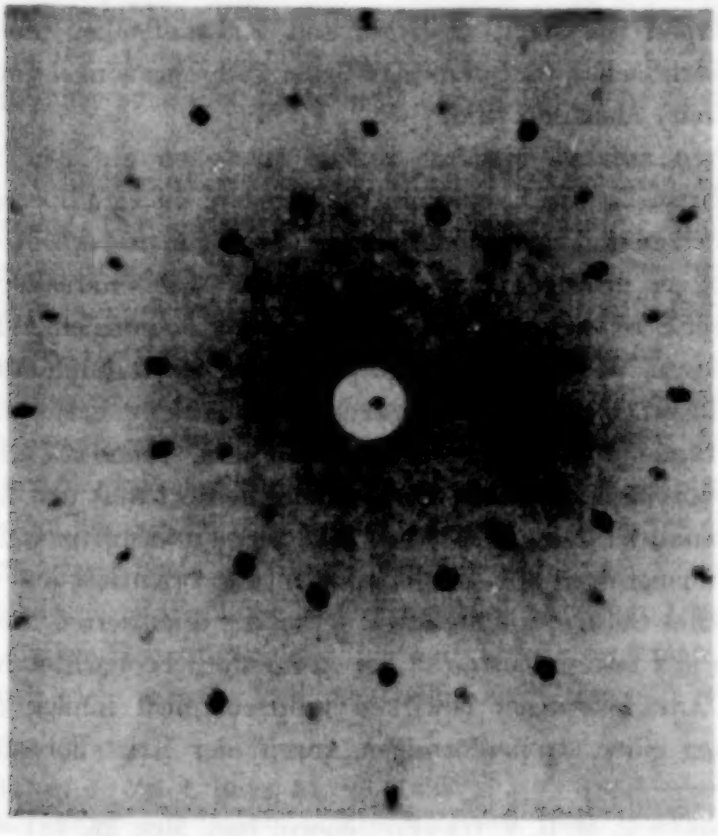


Fig. 9. Laue-Aufnahme senkrecht zur Basis.

3. Anisotropie der Lösungsgeschwindigkeit. Das Ergebnis der Auswertung einer ganzen Reihe von Laueaufnahmen ist in dem Grunddreieck (0001, $10\bar{1}0$, $11\bar{2}0$) der Fig. 10 stereographisch wiedergegeben. Hierin bedeuten die Punkte die Pole der angegriffenen und die Kreise die Pole der nicht angegriffenen Kristallflächen.

Man sieht daraus deutlich, daß die Oberfläche der angegriffenen Kristalle angenähert mit der kristallographischen Basisfläche zusammenfällt (die maximale Abweichung beträgt etwa 29° gegen die hexagonale

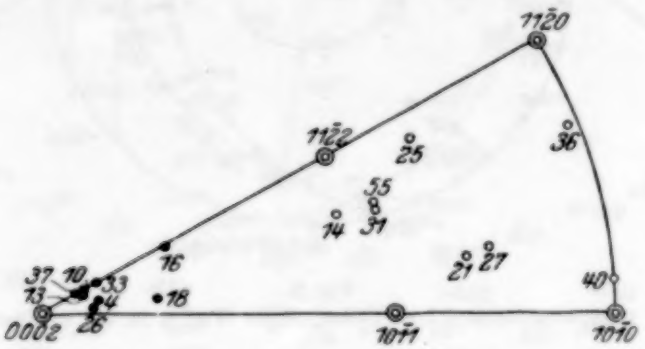


Fig. 10. Orientierung der nicht (⊙) und stark angegriffenen (●) Kristalle.

Achse), während die nicht angegriffenen Kristallflächen mit Prismen- bzw. Pyramidenflächen (mit dem maximalen Neigungswinkel von 34° gegen den Grundkreis) identisch sind.

Wie schon anfangs erwähnt wurde, entstehen auf den stark angegriffenen Kristallen im Relief parallele Streifen, die sich über den ganzen Kristall erstrecken und nach wiederholtem Abpolieren und erneuten Lösungsversuchen immer dieselbe Orientierung zeigen. Die mikroskopische Vermessung dieser Streifen ergab, daß sie parallel zur diagonalen Achse zweiter Art [$10\bar{1}0$] liegen. Welche kristallographischen Ebenen durch diese Streifen verlaufen, läßt sich nicht ohne weiteres ermitteln, es können sowohl Prismen- als auch Pyramidenflächen zweiter Stellung sein. Dieser streifenförmige Angriff auf einzelnen Kristallen hängt wahrscheinlich mit der Wachstumsrichtung zusammen. Es scheiden sich infolge des intermittierenden Wachstums die Beimengungen zur Wachstumsrichtung orientiert aus und geben ein dendritisches Gefüge, wie man es z. B. bei der orientierten Ausscheidung von Silicium aus festem Zustand* bei Aluminium beobachtet hat. Diese orientierten Ausscheidungen bewirken wahrscheinlich infolge der Lokalelementbildung einen streifenförmigen Angriff der Kristalloberfläche.

---

* D. Hanson u. M. L. V. Gayler, Journ. Inst. Met. **26**, 321–329, 1921; E. Seidl u. E. Schiebold, ZS. f. Metallkde. 224, 1925, Nr. 7.

III. Gleit- und Zwillingselemente bei Magnesiumkristallen.

1. Mechanismus der plastischen Kristallverformung. Der Dehnungsvorgang von Einkristallen ist in den letzten Jahren an einer ganzen Reihe von Metallen eingehend studiert worden, und es hat sich gezeigt, daß die plastische Verformung durch die dem Mineralogen schon lange bekannten Mechanismen der Translation, Biegung und Zwillingsbildung beschrieben werden kann. Bei der Translation findet eine Abgleitung der Schichten entlang einer bestimmten kristallographischen Ebene in einer bestimmten kristallographischen Richtung statt. Durch diese beiden Größen ist die Translation charakterisiert. Nach den Untersuchungen von E. Schmid* ist der Beginn der plastischen Verformung an eine kritische Grenzschubspannung in dieser Gleitebene gebunden und unabhängig von der Normalspannung. Mit der Abgleitung nimmt die Schubspannung erheblich zu. Zusammen mit echter oder „Kristallverfestigung" und der Orientierungsverfestigung ist diese Erscheinung unter dem technischen Ausdruck „Verfestigung" bekannt. Gewöhnlich ist die Translation (Gleitung) mit einer Verbiegung verbunden (Biegegleitung nach M. Polanyi), welche ebenfalls kristallographisch orientiert ist**).

Die Zwillingsbildung geht so vor sich, daß ein Teil des Kristalls nach einer bestimmten kristallographischen Ebene und Richtung in eine spiegelbildliche Stellung zu dieser Ebene umklappt. (Einfache Schiebung, siehe unten**.)

Beide Verformungsvorgänge sind schon seit langem an Metallen beobachtet worden. Der vorliegende Teil der Untersuchung konnte sich nur darauf beschränken, die Verformungselemente an Magnesiumeinkristallen zu bestimmen, da die zur Verfügung stehende Zerreißmaschine es nicht gestattete, den Dehnungsvorgang quantitativ zu erfassen.

2. Bestimmung der Translations- und Schiebungselemente. Vor dem Dehnungsversuch wurden die Schmelzflußkristalle mit etwa 10%iger Salpetersäure blank geätzt, um das Auftreten der Deformationslinien besser beobachten zu können. Während bei Zink und Cadmium*** eine Zwillingsbildung erst gegen Ende der Hauptdehnung beobachtet wurde, treten bei den Schmelzflußkristallen des Magnesiums bei ähnlicher Orientierung bereits nach kleinen Dehnungen um 5% neben zahlreichen feinen Translationsstreifen auch viele scharfe Zwillingsstreifen auf. Sie sind meistens paar-

---

* E. Schmid, ZS. f. Phys. **54**, 26, 1929.
** O. Mügge, Neues Jahrb. f. Min. u. Krist. 1898, S. 171.
*** E. Schmid, ZS. f. Phys. **48**, 374, 1928, ferner l. c.

weise unter einem Winkel von ungefähr 90^0 sichtbar. In Fig. 11 ist ein um 5% gedehnter Schmelzflußkristall wiedergegeben. Die breiten Bänder rühren von den sehr dichtliegenden Translationsstreifen (von mikroskopischer Größe) her; die fast senkrecht aufeinanderstehenden Streifen sind schmale Zwillingslamellen. Nach weiterer Dehnung werden die Zwillingsstreifen infolge der nunmehr überwiegenden Translation immer undeutlicher und sind gegen Ende der Dehnung kaum mehr zu sehen.

Fig. 11.
Um 5% gedehnter Schmelzflußkristall mit Translations- und Zwillingsstreifung.
($\chi_B = 61^0$, $z = 30^0$).

Fig. 12. Gedehnter Magnesiumkristall mit Translationsstreifung.

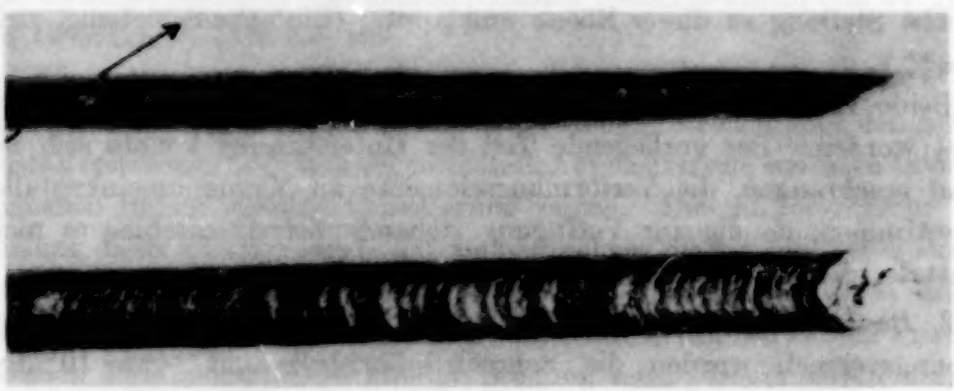


Fig. 13. Gedehnter Magnesiumkristall mit Abscherfläche und Abgleitungsrissen (in der mit ↗ bezeichneten Richtung).

Fig. 12 zeigt einen gedehnten Schmelzflußkristall mit Translationsstreifen.

Fig. 13 stellt ein gedehntes Band in den beiden Ansichten senkrecht und parallel zur Bandfläche dar. Man sieht deutlich die abgeglittenen Lamellen und parallel zu den Translationsstreifen Abgleitungsrisse. Die Abgleitfläche verläuft vollkommen parallel zu den Translationsstreifen und zeigt ein aufgerauhtes, etwas schuppiges Aussehen.

Fig. 14 stellt einen gebogenen Magnesiumkristall dar, bei dem nur an der Druckseite Zwillingsstreifen zu sehen sind, während die Zugseite frei davon ist.

Die aus dem Schmelzfluß hergestellten Kristalle zeigten trotz ihrer queren Lage nur Dehnungen bis maximal 70%, was wahrscheinlich auf Inhomogenitäten der Kristalle bei der Herstellung zurückzuführen ist.

Zur Bestimmung von Art und Lage der Deformationselemente wurden die Kristalle bis zum Auftreten von Deformationslinien (Gleit- bzw. Zwillingsstreifen) gedehnt. Die Orientierung der Kristalle wurde röntgenographisch nach der Lauemethode bestimmt; die Lage der Deformationsstreifen wurde

Fig. 14. Gebogener Magnesiumkristall mit Druckzwillingsstreifen.

mikroskopisch vermessen und in das Stereogramm des Röntgenbildes eingetragen.

Tabelle 1 gibt die Resultate der mikroskopischen Vermessung der Translationsstreifen im Vergleich mit den röntgenographisch bestimmten Basisebenen wieder.

Tabelle 1.

Kristall	Winkel zwischen Stabachse und	
	Basisebene röntgenographisch	Translationsstreifen mikroskopisch
E	54°	54° 30′
A	65	63
1	56	56
4	63	60
5	74	76

Die Übereinstimmung der röntgenographischen und mikroskopischen Bestimmungen der Translationsebenen ist recht gut und zeigt, daß die

Basis {0001} genau wie beim Zink und Cadmium die Translationsebene ist*.

Die Translationsrichtung wurde indirekt aus der Anfangs- und Endlage eines Kristalls bestimmt. Ein geeigneter Kristall, dessen hexagonale Achse mit der Drahtachse einen Winkel von $\varrho_B = 27^0$ und deren Projektion auf die Basis mit der digonalen Achse erster Art $[11\bar{2}0]$ einen Winkel von $\varkappa = 30^0$ bildete, wurde bis zum Bruch gedehnt. Die Orientierung des gedehnten Bandes wurde nach der Drehkristallmethode** bestimmt.

Fig. 15 zeigt den Weg der Drahtachse bei der Dehnung in stereographischer Projektion, und man sieht, daß die Translation genau wie

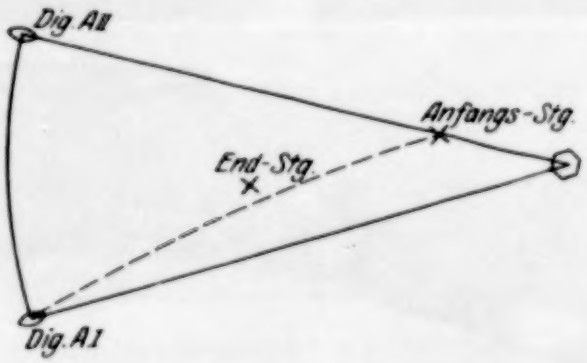


Fig. 15. Dehnung des Kristalles $\overline{11}$ in stereographischer Projektion.
Anfangsstellung: $\chi_B = 63^0$, $\varkappa = 30^0$; Endstellung: $\chi_B = 30^0\,44'$, $\varkappa = 12^0\,40'$.

beim Zink und Cadmium in Richtung der digonalen Achse erster Art $[11\bar{2}0]$, also der dichtestbesetzten Gittergeraden erfolgt.

Die Bestimmung der Schiebungselemente wurde sowohl an rechteckigen als auch stabförmigen Schmelzflußkristallen durchgeführt. Um die Zwillingsstreifen besser vermessen zu können, wurden die stabförmigen Kristalle auf einen rechteckigen Querschnitt abgeschmirgelt. Infolge dieser mechanischen Behandlung traten schon viele feine Zwillingsstreifen meistens auf zwei Flächen des Kristalls auf. Die Orientierungen der Kristalle wurden wieder nach der Lauemethode bestimmt. Die mikroskopisch vermessenen Winkel der Zwillingsstreifen mit der Stabachse wurden in das stereographische Röntgenbild eingetragen. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Die röntgenographische und mikroskopische Untersuchung führte zu gut übereinstimmenden Ergebnissen, wonach $\{10\bar{1}2\}$ als Zwillingsebene auftritt.

---

* Dieses Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen an künstlichen Wachstumskristallen überein (vgl. S. 464, Anm.).

** H. Mark, M. Polanyi u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **12**, 73, 1922.

Die Zwillingsstreifen traten meistens paarweise auf und in drei Fällen wurden die Ebenenpaare $(10\bar{1}2)$ und $(10\overline{\bar{1}2})$ und in einem Falle $(10\bar{1}2)$ und $(\bar{1}012)$ gefunden.

Tabelle 2.

Kristall	Winkel zwischen Zwillingsebenen $(10\bar{1}2)$ und Stabachse	
	röntgenographisch	mikroskopisch
A	34°	34°
12b	30	33
14b	62	64
16	32	32
17	36	40

Während bei den Kristallen mit rechteckigem Querschnitt ausschließlich $(10\bar{1}2)$ als Zwillingsebene auftrat, konnte bei kreiszylindrischen Kristallen noch eine Streifung beobachtet werden, die nicht so scharf hervortrat wie die $(10\bar{1}2)$-Streifung, aber doch sehr deutlich am ganzen Umfang des Kristalls zu sehen war. Zur Bestimmung der durch diese Streifen gehenden kristallographischen Ebenen wurde parallel zu den Streifen ein 3 bis 4 mm starkes Stück herausgearbeitet und senkrecht zu den vorher abgeätzten Schnittflächen durchleuchtet. Fig. 16 zeigt das Röntgenbild eines solchen Kristallstücks.

Die Auswertung ergab in drei Fällen, daß es sich um $\{10\bar{1}1\}$-Ebenen handelt. Während also in der Hauptsache die Zwillingsbildung im Sinne von C. H. Mathewson und A. I. Phillips* nach den Ebenen $\{10\bar{1}2\}$ vor sich geht, scheinen sich ferner auch die Zwillingsebenen $\{10\bar{1}1\}$ in mehr untergeordneter Rolle zu betätigen, was offenbar vom Spannungszustand im Kristall und der Kristallform abhängt**.

3. Abscher- und Reißflächen. Wie schon oben erwähnt wurde, tritt nach einer starken Abgleitung die Basisebene als Abscherfläche auf (Fig. 13). In einigen Fällen allerdings verläuft die Abscherfläche querer zur Stabachse als die Translationsstreifen, und in manchen Fällen verlief der Bruch vollkommen banal durch den Kristall.

* C. H. Mathewson u. A. I. Phillips, Amer. Inst. Min. Mit. Eng. Techn. Publ. Nr. 53, 1928.

** Bereits von O. Mügge wurden bei kristallinischen Haufwerken des strukturell ähnlichen Zinks auf den Spaltungsflächen Streifungen wahrgenommen, welche wahrscheinlich durch Zwillingslamellen nach einer mit (0001) 42,5° bildenden Bipyramide $(40\bar{4}7)$? und nach einer zweiten nicht bestimmten Bipyramide entstanden sind. Die erstgenannte Zwillingsfläche ist mit der von den amerikanischen Autoren gefundenen $(10\bar{1}2)$-Ebene identisch. Vgl. O. Mügge, Neues Jahrb. f. Min. 1889, I, S. 249.

Reißflächen wurden an einigen spröden Kristallen beobachtet, die bereits nach etwa 0,2% Dehnung zu Bruch gingen. Die Reißflächen waren nicht vollkommen glatt, sondern zeigten noch parallel verlaufende Streifen,

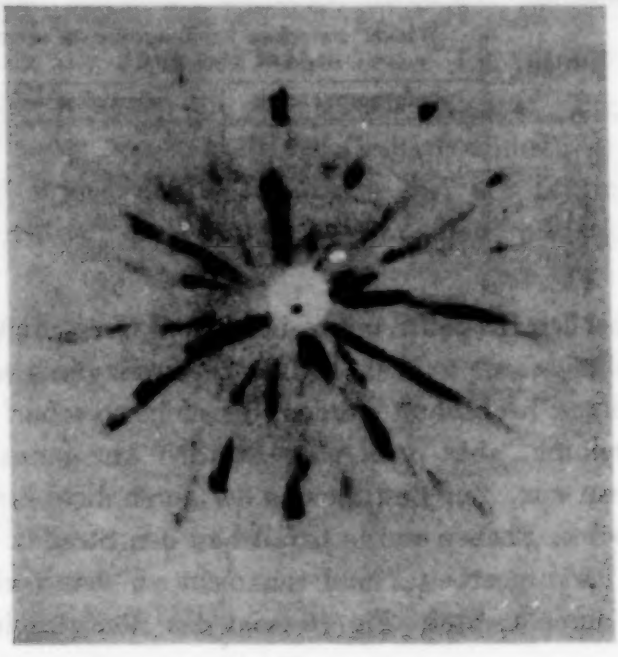


Fig. 16. Laue-Aufnahme ⊥ zur Zwillingsebene $(10\bar{1}1)$ ($R = 40$ mm).

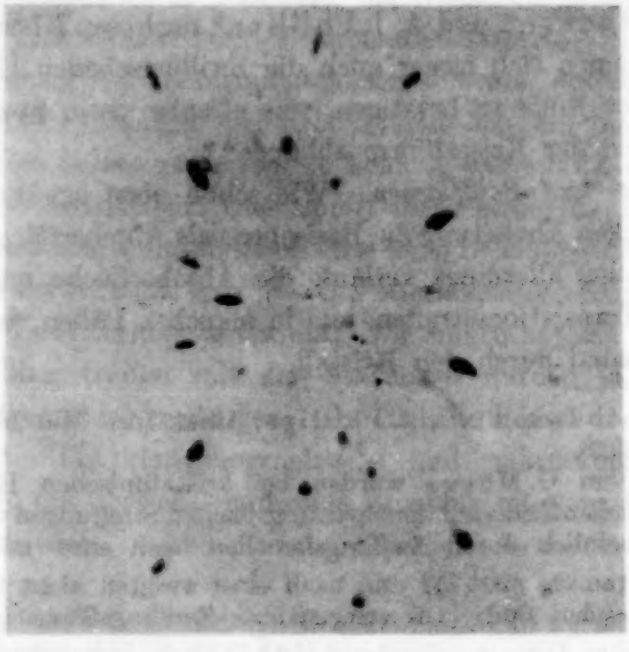


Fig. 17. Laue-Aufnahme einer Reißfläche [nahezu ⊥ einer Pyramidenfläche $(10\bar{1}1)$].

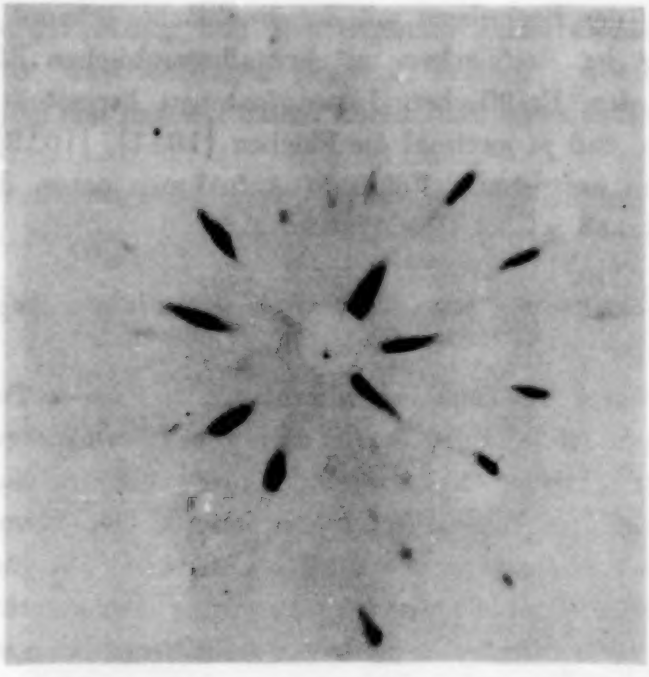


Fig. 18. Laue-Aufnahme einer Reißfläche [nahezu ⊥ einer Pyramidenfläche (10$\bar{1}$2)].

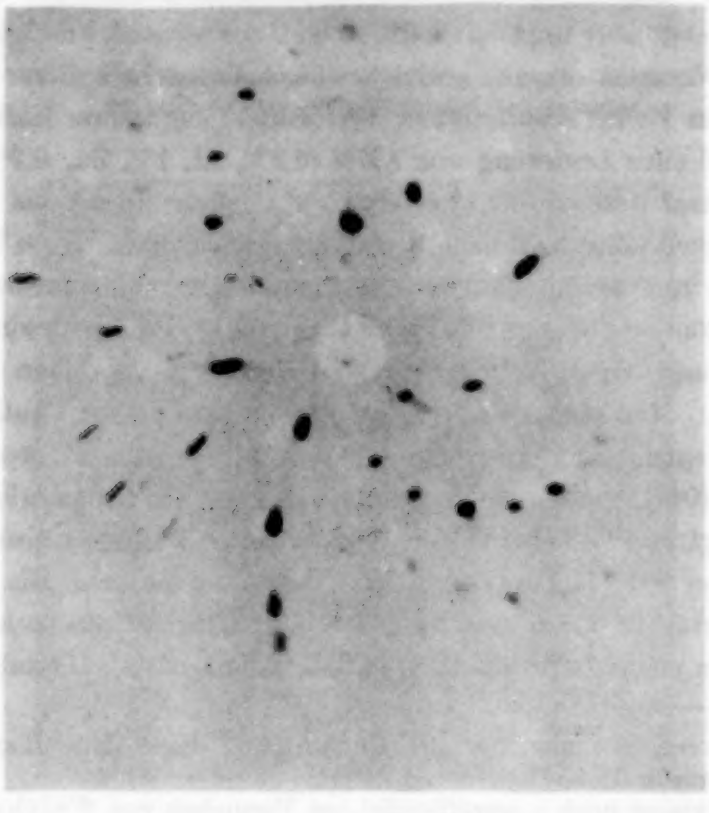


Fig. 19. Laue-Aufnahme einer Reißfläche [nahezu ⊥ einer Prismenfläche (10$\bar{1}$0)].

die als Spuren der Basisebene mit der Reißfläche erkannt wurden. Zur Identifizierung der Reißflächen mit kristallographischen Ebenen wurden senkrecht zu den Reißflächen Laueaufnahmen hergestellt, deren Auswertung ergab, daß je zweimal die Flächen $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}2\}$ und $\{10\bar{1}0\}$ als Reißflächen auftreten. Folgende Aufnahmen geben die Lauebilder einiger Reißflächen wieder (Fig. 17 bis 19).

IV. Deformationstexturen von Magnesium und einigen magnesiumreichen Legierungen.

1. Ziehtexturen. Bekanntlich nimmt mit steigender Temperatur der Formänderungswiderstand der Metalle ab und das Formänderungsvermögen zu. Diese im allgemeinen zutreffende Regel gilt für Magnesium und magnesiumreiche Legierungen nur bis zu einer oberen Temperaturgrenze, oberhalb deren Sprödigkeitserscheinungen auftreten. Die günstigsten Verformungseigenschaften sind an ein begrenztes Temperaturintervall gebunden, das je nach dem Legierungstypus etwas verschieden ist. Ob Warm- oder Kaltverformung vorliegt, hängt bekanntlich von dem Verhältnis der Verformungs- (Verfestigungs-) und Entfestigungsgeschwindigkeit* ab. Die mechanischen Eigenschaften von gepreßtem Magnesium zeigen, daß bei einer Preßtemperatur über ungefähr 350°C und einer Preßgeschwindigkeit von 1 bis 20 mm/sec Warmverformung vorliegt, während unterhalb dieser Temperatur bei derselben Preßgeschwindigkeit verformtes Magnesium Kaltverformung zeigt**. Bei einer Legierung von AZM (6,3% Al, 1% Zn, 0,3% Mn) liegt diese Temperaturgrenze bei ungefähr 280° C, oberhalb der bis 4 mm Preßgeschwindigkeit keine merkliche Verfestigung stattfindet. Diese Temperaturgrenze liegt nur wenig über den Rekristallisationstemperaturen. Fig. 20 zeigt das Röntgenbild einer bei 300° C mit einer Preßgeschwindigkeit von 10 mm/sec und einem Verformungsgrad von 90% gepreßten Magnesiumrundstange. Man sieht, daß Kaltverformung und eine deutliche Fasertextur vorliegen. Die Auswertung des Röntgenogramms ergab, daß die Basisebene (0001) mit einer Streuung von ungefähr 20° parallel zur Preßrichtung liegt und daß eine Gleichorientierung in Richtung einer digonalen Achse zweiter Art $[10\bar{1}0]$ (Faserachse) stattgefunden hat. Die Entstehung dieser Fasertextur kann man sich aus dem Translationsmechanismus an Einkristallen vielleicht so ableiten, daß sich die Basis als Gleitebene parallel

---

* Wir verstehen darunter die Entfestigung durch Kristallerholung und durch Rekristallisation.

** Nach bisher noch unveröffentlichten Versuchen von Walther Schmidt und H. Bothmann.

zur Verformungsrichtung und die digonale Achse zweiter Art als Resultierende der Gleitrichtungen (digonale Achsen erster Art) eingestellt haben. Doch in den meisten Fällen erhält man beim Preßvorgang sowohl

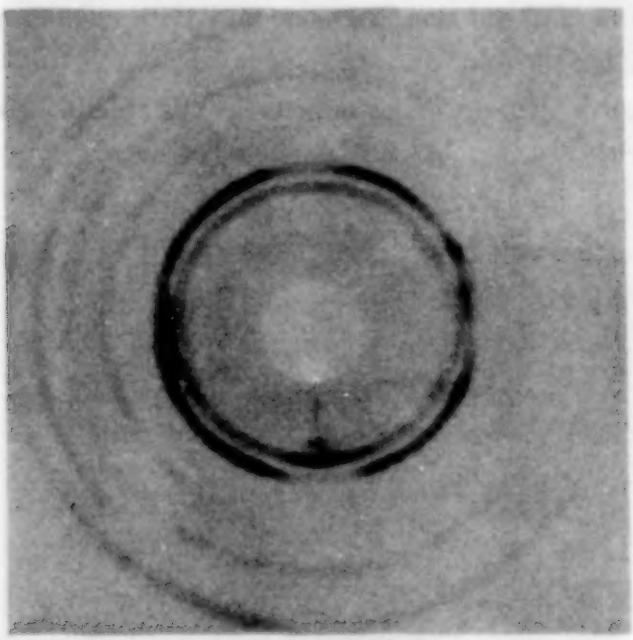


Fig. 20. Debye-Scherrer-Aufnahme einer kaltgepreßten Magnesiumstange. (Mo-Strahlung $R = 54$ mm.)

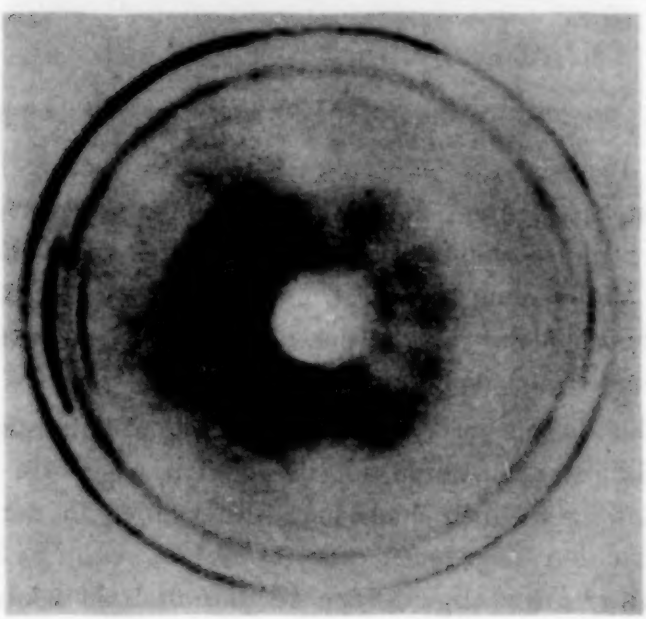


Fig. 21. Debye-Scherrer-Diagramm aus der mittleren Zone einer kaltgepreßten Magnesiumstange. (Cu-Strahlung $R = 54$ mm.)

durch Kalt- als auch durch Warmverformung einen Übergang zur Ringfasertextur.

In Fig. 21 ist das Röntgenbild aus der mittleren Zone einer kaltverpreßten Magnesiumstange wiedergegeben. Die Streuung um die Faserachse ist so groß, daß auf den Prismen- und Pyramidenringen kaum eine Anhäufung zu beobachten ist. Die Basisstreuung beträgt ungefähr 40°.

Diese durch Kaltverformung erzielte Textur bleibt anscheinend auch nach der Rekristallisation bis 500° C noch bestehen.

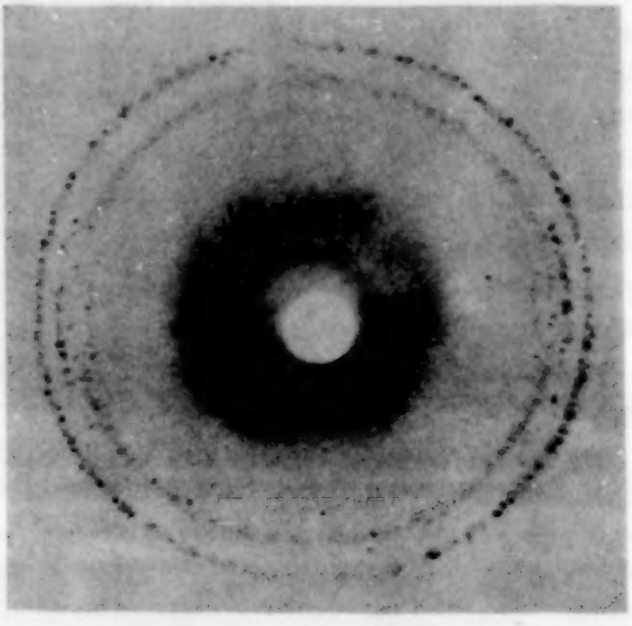


Fig. 22. Debye-Scherrer-Diagramm einer rekristallisierten AZM-Stange (Cu-Strahlung $R = 54$ mm).

Fig. 22 zeigt das Rekristallisationsbild einer kaltverformten AZM-Stange, die 24 Stunden bei 320° C geglüht war. Man erhält dieselbe Textur, wenn man die Verformung bei 320° C durchführt, wie Fig. 23 zeigt. Diese Textur ändert sich selbst bis zu der hohen Preßtemperatur von 500° C (Rezipiententemperatur) nicht merklich.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei Magnesiumdrähten, die ebenfalls wie die Rundstangen durch konische Matrizen gepreßt wurden. Nur zeigen die Randzonen einen deutlichen Unterschied in der Orientierung im Vergleich zu den Kernzonen, wie es schon von E. Schmid und G. Wassermann* am nachgezogenen Magnesiumdraht beobachtet wurde.

* Die Naturwissensch. **17**, 312, 1929, Nr. 18/19.

In Fig. 24 ist das Röntgenbild eines kaltgepreßten Magnesiumdrahtes der Legierung (AZ 31, 3% Al, 1% Zn, 0,3% Mn) von 2,4 mm Durchmesser wiedergegeben. Man sieht deutlich, daß der Basisreflex etwas

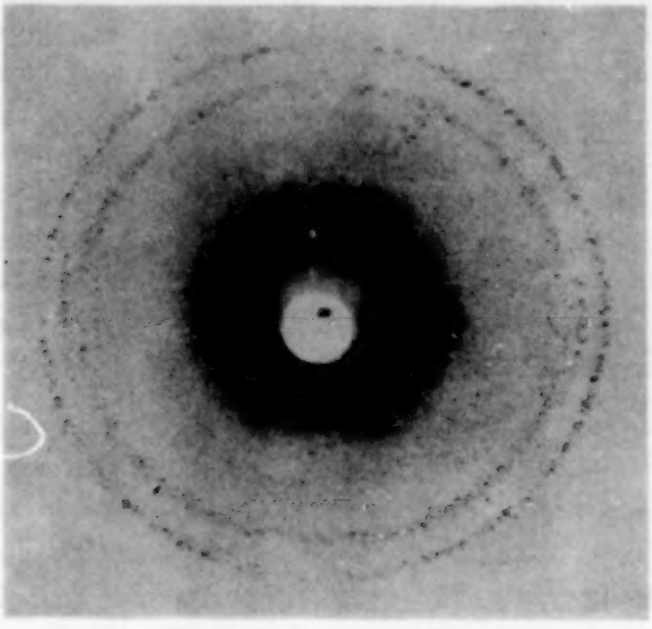


Fig. 23. Debye-Scherrer-Diagramm einer bei 320° C gepreßten AZM-Stange (Cu-Strahlung $R = 54$ mm).

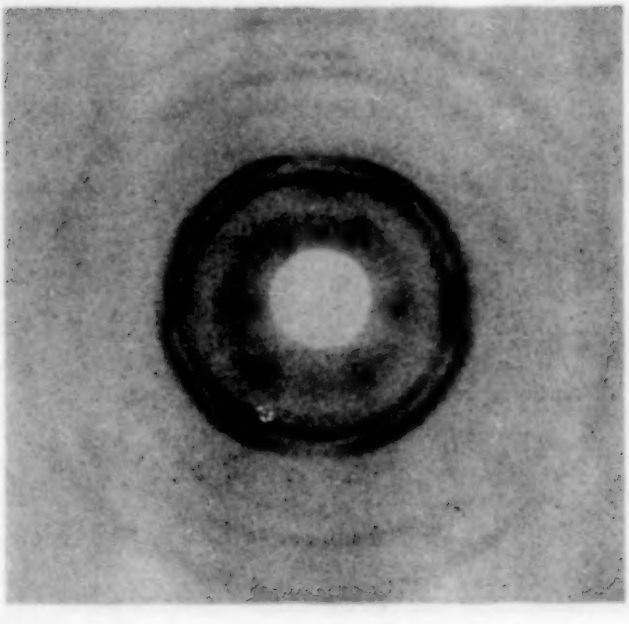


Fig. 24. Debye-Scherrer-Diagramm eines kaltgepreßten Magnesiumdrahtes von 2,4 mm Durchmesser (Mo-Strahlung $R = 54$ mm).

asymmetrisch zum Äquator liegt, während das Röntgenbild Fig. 25 des auf 1,2 mm Durchmesser abgeätzten Drahtes eine erhöhte Symmetrie auf-

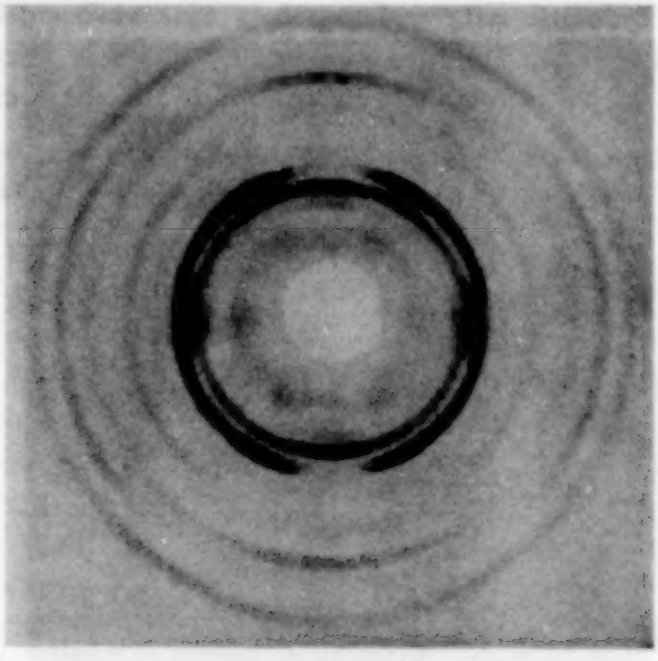


Fig. 25. Debye-Scherrer-Diagramm der Kernzone eines gepreßten Magnesiumdrahtes (Mo-Strahlung $R = 54$ mm).

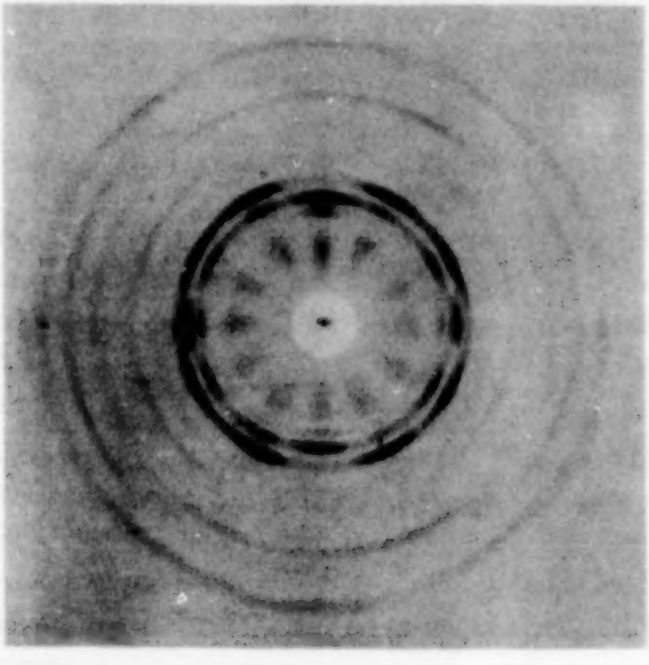


Fig. 26. Debye-Scherrer-Diagramm eines nachgeschabten Magnesiumdrahtes (Mo-Strahlung $R = 54$ mm).

weist. Dies deutet auf eine Erhöhung der Gleichorientierung in der Kernzone hin. Der Basisreflex liegt symmetrisch zur Faserachse und die Streuung um die Faserachse hat auch abgenommen.

Während man nach den Untersuchungen von E. Schmid* durch Nachziehen durch eine konische Matrize immer eine Ringfasertextur erhält, so geht durch Nachschaben durch eine kreiszylindrische Matrize die Ringfasertextur des gepreßten Drahtes in eine gewöhnliche Fasertextur über. Fig. 26 zeigt die Fasertextur eines um 10% seines Durchmessers nachgeschabten Magnesiumdrahtes. Die Auswertung des Röntgenbildes** ergab als Identitätsperiode 5,59 Å, während der für die digonale Achse zweiter Art berechnete Atomabstand 5,60 Å beträgt. Es liegt also die Basis parallel zur Drahtachse mit einer geringen Streuung von ungefähr 10 bis 12°, und die digonale Achse zweiter Art liegt in der Verformungsrichtung.

2. *Walztexturen.* Auch beim Walzen findet bekanntlich eine Gleichrichtung der Kristalle derart statt, daß in der Walzebene und Walzrichtung eine bestimmte kristallographische Ebene und Richtung liegen. Während bei den kubischen Metallen die Gleichorientierung mit dem Walzgrad und der Stichzahl zunimmt, wurde bei Magnesium die Beobachtung gemacht, daß die schon nach einem Walzgrad von ungefähr 20% erhaltene Orientierung sich selbst bis zu 90% Walzgrad (Dickenabnahme) nicht wesentlich mehr ändert. In der Walzebene liegt die Basis mit einem großen Streubereich, dagegen liegt auffälligerweise in der Walzrichtung keine kristallographische Richtung. Fig. 27 zeigt das Röntgenbild eines Magnesiumbleches mit 90% Walzgrad, das in Richtung der Blechnormalen aufgenommen wurde. Man sieht, daß die Prismen- und Pyramidenringe gleichmäßig geschwärzt sind, während der Basisreflex, der zwischen den beiden intensiven Debye-Scherrer-Kreisen liegen sollte, vollkommen fehlt.

Zur Bestimmung der Walztextur diente als Ausgangsmaterial eine Preßschiene der Legierung AZM, die in Kaltwalzstichen von jedesmal 10% und darauffolgender Zwischenglühung bei etwa 320° C um insgesamt 80% einseitig heruntergewalzt wurde. Der letzte Stich wurde kalt vorgenommen. Auf Grund von Beobachtungen an anderen Metallen wurde die Verformung in kleinen Stufen mit Zwischenglühungen deshalb gewählt, um eine möglichst große Gleichorientierung zu erzielen. Zur Bestimmung der Basisorientierung um die Walzrichtung wurde ein parallel der Walzrichtung entnommener

* E. Schmid, l. c.

** Mit Hilfe des reziproken Gitters vgl. E. Schiebold, Fortschr. d. Min. **11**, 1927.

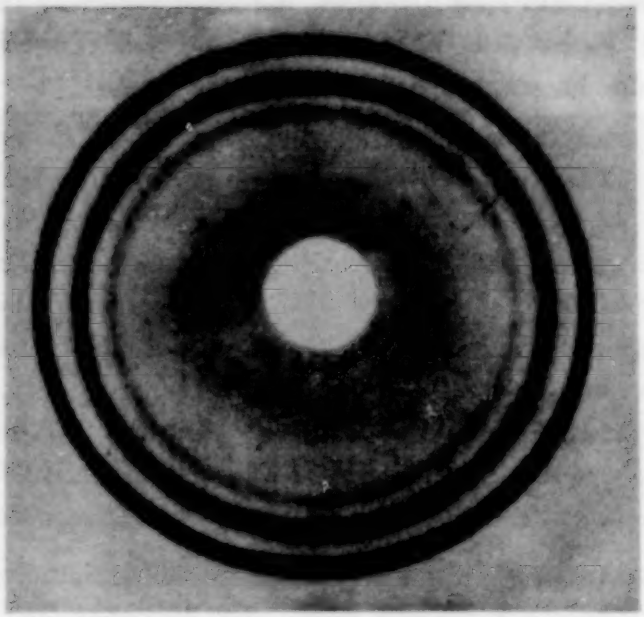


Fig. 27. Debye-Scherrer-Diagramm eines Magnesiumbleches ⊥ Walzebene (Cu-Strahlung $R = 54$ mm).

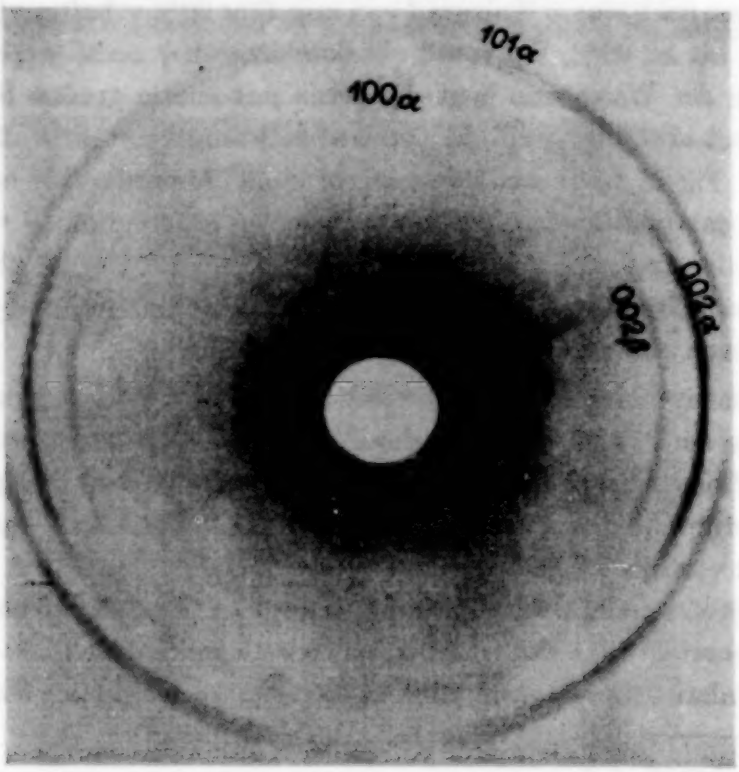


Fig. 28. Debye-Scherrer-Diagramm eines AZM-Bleches in der Querrichtung (Cu-Strahlung $R = 54$ mm).

Blechstreifen senkrecht zur Walzrichtung unter verschiedenen Winkeln zur Querrichtung durchleuchtet. Fig. 28 zeigt das Röntgenbild eines AZM-Blechs in der Querrichtung. Die Basisreflexe liegen symmetrisch zum Äquator, zeigen aber zu beiden Seiten eine etwas verschiedene Intensität. Die Streuung der Basis beträgt ungefähr 95°. Die Polfigur wurde in der üblichen Weise aufgestellt, daß die Walz- und die Querrichtung in der Zeichenebene liegen. Fig. 29 gibt die Polfigur in der Basis mit einer Intensitätsstufe wieder. Die Orientierung der Basis scheint in bezug auf die Walzrichtung etwas asymmetrisch zu liegen und streut um den sehr großen Bereich von etwa 92°. Die Streuung um die Querrichtung beträgt maximal 120° und ist am geringsten in der Ebene WR—N mit 88°*.

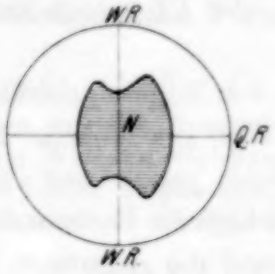


Fig. 29. Walztextur von Magnesium (Basis Polfigur).

Rekristallisationsversuche an Magnesiumblechen haben ergeben, daß nach der Rekristallisation die Walztextur erhalten bleibt, die sich selbst bei hohen Glühtemperaturen (bis 550° C) nicht wesentlich ändert. Eine von der Walztextur abweichende Rekristallisationstextur wurde auch bei Variation der Walzbedingungen bei Magnesium bisher nicht gefunden.

Zusammenfassung.

1. Lösungsversuche an Magnesiumkristallen aus einem langsam erstarrten Block ergaben, daß die nach der kristallographischen Basisfläche orientierten Schnittflächen stärker angegriffen werden als solche, die nahezu mit Prismenflächen zusammenfallen. Die auf den stark angegriffenen Kristallen auftretenden Streifen sind parallel zur digonalen Achse zweiter Art $[10\bar{1}0]$ orientiert und hängen wahrscheinlich mit den Wachstumsbedingungen zusammen.

2. Als Translationsebene und -richtung betätigen sich wie beim Zink und Cadmium die Basisfläche (0001) und die digonale Achse erster Art $[11\bar{2}0]$.

* Mittlerweile ist die Polfigur von E. Schmid u. G. Wassermann vervollständigt worden. Handb. d. Phys. u. Techn. Mechanik, Bd. IV, 2. Hälfte, S. 340, 1931.

3. Die Zwillingsbildung tritt bei den untersuchten Schmelzflußkristallen mit querer Orientierung bereits nach kleinen Dehnungen auf und erfolgt in der Hauptsache nach der schon von C. H. Mathewson und A. I. Phillips festgestellten Ebene $\{10\bar{1}2\}$.

4. In einigen Fällen konnte eine weitere Zwillingsebene nach $\{10\bar{1}1\}$ beobachtet werden.

5. An spröden Magnesiumkristallen wurden als Reißflächen die kristallographischen Ebenen $(10\bar{1}2)$, $(10\bar{1}1)$ und $(10\bar{1}0)$ festgestellt.

6. Kaltgepreßte Magnesiumstangen und -drähte zeigen zuweilen gewöhnliche Fasertextur (Basis mit mehr oder weniger starker Streuung parallel zur Preßrichtung und die digonale Achse zweiter Art $[10\bar{1}0]$ liegt in der Preßrichtung) oder Übergänge zur Ringfasertextur (besonders bei Warmverformung).

7. Beim Nachschaben von Magnesiumdrähten durch eine kreiszylindrische Matrize erhält man eine gewöhnliche Fasertextur (digonale Achse zweiter Art $[10\bar{1}0]$ und Basis parallel zur Preßrichtung.)

8. Im Magnesiumblech liegt die Basis in der Walzebene mit der großen Streuung von etwa 100^0 und die maximale Streuung ist um die Querrichtung etwas größer als um die Walzrichtung. Eine von der Deformationstextur abweichende Rekristallisationslage konnte bisher nicht beobachtet werden.

Zum Schluß erlauben wir uns, der I. G. Farbenindustrie A. G. Bitterfeld, Griesheim-Elektron für die freundliche Unterstützung unserer Arbeit und die Genehmigung zum Druck unseren verbindlichsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen. Insbesondere danken wir Herrn Oberingenieur G. Schreiber für die wohlwollende Förderung und das große Interesse, welches er unserer Arbeit ständig entgegengebracht hat. Herrn Dr. Walther Schmidt sind wir für wertvolle Hinweise zu Dank verpflichtet.

Ebenso sind wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche dem einen von uns (E. Schiebold) durch Bereitstelluug von Apparaturen die Ausführung der Versuche ermöglicht hat, zu ganz besonderem Dank verpflichtet.

Leipzig und *Bitterfeld*, 22. Januar 1931.

Thermodynamische Studien.

Von **A. Press** in New York.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Februar 1931.)

Im ersten Teil dieser thermodynamischen Studie wird eine allgemein geltende Zustandsgleichung für einfache Körper abgeleitet, ohne daß irgendwelche wesentliche Näherungsannahmen eingeführt werden. Nur mit der klassischen Annahme, daß der integrierende Faktor gleich $\mu = 1/t$ gesetzt wird, lautet die Gleichung für die disperse Phase

$$(p + \vartheta)\, v = (\gamma - 1)\, n \,.\, a_1 \,.\, t \quad \text{mit} \quad n = 1 + \alpha_1/(tv^{\gamma-1}) + \alpha_2/(tv^{\gamma-1})^2 + \ldots$$

Der Ausdruck ϑ nähert sich dem van der Waalsschen Wert für a/v^2. Die Entwicklung beruht auf der vorangehenden Formulierung einer allgemeinen Zustandsgleichung

$$pv = (\gamma - 1)\,(E - V).$$

Der zweite Teil beschäftigt sich mit der Anwendung der Zustandsgleichung auf den Nachweis, daß sich die Willard-Gibbsschen Transformationen für die (p, v)-Ebene, um zu geraden Linien zu gelangen, dadurch verbessern lassen, daß man die Bedeutung der Entropie so verallgemeinert, daß sie Funktionen der Art

$$\int \mu\, dQ = \int \mu\,(dE + p\, dv)$$

umfaßt, wo μ ein integrierender Faktor ist, der aber von dem bisher ausschließlich benutzten verschieden ist. Für den Ottoschen und den Jouleschen Kreisprozeß wird gezeigt, daß die in den neuen entropischen $(1/\mu, \Phi)$-Ebenen vom Kurvenzug umschlossenen Flächenstücke mit den in der Technik benutzten Erwartungswerten übereinstimmen.

Teil I.

Eine allgemein gültige Zustandsgleichung für einfache Körper.

1. Bisher wurde immer angenommen, daß die Energiegleichung

$$dQ = dE + p\,dv, \tag{1}$$

die zuweilen auch als erster Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet wird, allein keine allgemein gültige Lösung liefert, durch die allein eine Zustandsgleichung für einfache Körper eindeutig bestimmt wird. Andererseits sind einfache oder besser gesagt angenäherte Lösungen abgeleitet worden, insbesondere für das Gesetz der adiabatischen Dilatation. Wir glauben, in der vorliegenden Analyse keine begrenzenden Annahmen eingeführt zu haben.

Wir gehen aus von den dem üblicheren Gesetz der adiabatischen Ausdehnung zugrunde liegenden Bedingungen. Setzen wir von vornherein für die thermodynamische Fläche eines idealen Gases, nämlich

$$pv = Rt \tag{2}$$

an und nehmen ferner an, daß die spezifische Wärme bei konstantem Volumen der einschränkenden Bedingung

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_v = \text{const} \tag{3}$$

gehorcht, so läßt sich leicht mit Hilfe von (1), (2) und (3) beweisen, daß das adiabatische Gesetz die Form

$$pv^\gamma = \text{const} = k \tag{4}$$

haben muß. Das läßt sich ganz leicht ableiten: unter unseren Bedingungeu folgt aus (1)

$$0 = dE + p\,dv. \tag{5}$$

Im Falle, daß unsere einschränkende Bedingung gilt, muß also auch

$$0 = \left(\frac{dE}{dt}\right)_v dt + p\,dv \tag{5a}$$

sein, und durch Substitution aus (2) und (3)

$$0 = C_v \cdot dt + \frac{Rt}{v} \cdot dv. \tag{6}$$

Beim Integrieren ergibt sich

$$t v^{\frac{C_v}{R}} = \text{const}. \tag{7}$$

Unter Verwendung von (2) finden wir die gesuchte Gleichung, nämlich

$$pv^\gamma = \text{const} = k, \quad \text{mit } \frac{C_v}{R} - 1 = \gamma. \tag{8}$$

Man sieht, daß es einer ganzen Reihe von Annahmen bedarf, um zu dem Ergebnis (8) zu gelangen. Wir können kaum erwarten, daß für den allgemeinen Fall ein so einfaches Gesetz gilt, so daß im allgemeinen Abweichungen auftreten werden. Von den beiden Kurven in Fig. 1 stellt die durch den Punkt P eine wirklich gefundene Adiabate dar, während die durch den Punkt P' einer idealen Adiabate nach der Formel

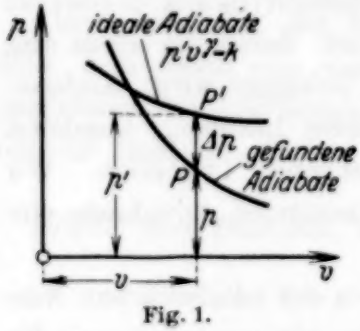


Fig. 1.

$$p' v^\gamma = k \tag{9}$$

entspricht. Aus der Figur läßt sich die Beziehung

$$p + \Delta p = p' \tag{10}$$

ablesen, wobei Δp allgemein irgendeine Funktion des Abszissenwertes v sein wird. Es folgt also

$$\Delta p = \vartheta(v)^*; \tag{11}$$

und unter Benutzung von (9) und (10) als Verlauf der wirklichen Adiabate

$$(p + \vartheta) v^\gamma = k. \tag{12}$$

Für die Zwecke unserer Diskussion brauchen wir auf die analytische Form der Funktion ϑ nicht einzugehen.

2. Wir können jetzt eine Beziehung zwischen E, p und v durch Einführung des allgemeinen Adiabatengesetzes (12) ableiten, indem wir es mit der Energiegleichung (1) kombinieren, die unter Berücksichtigung unserer augenblicklichen Bedingung

$$0 = dE + p\,dv \tag{5a}$$

lautet. Substituieren wir hierin p nach der Beziehung

$$p = \frac{k}{v^\gamma} - \vartheta, \tag{13}$$

so ergibt sich

$$dE = -\left(\frac{k}{v^\gamma} - \vartheta\right) dv. \tag{14}$$

Diese Gleichung läßt sich einfach integrieren und zeigt, daß in Wirklichkeit die Beziehung

$$E = \frac{k}{\gamma - 1} \cdot \frac{v}{v^\gamma} + \int \vartheta \cdot dv \tag{15}$$

bestanden haben muß.

Diese Gleichung muß auch noch gleichzeitig mit der Bedingung (13) gelten, so daß wir nun rückwärts k/v^γ eliminieren können, und so finden, daß

$$E = \frac{1}{\gamma - 1} \cdot (p + \vartheta) \cdot v + \int \vartheta \cdot dv. \tag{16}$$

Durch Umordnen ergibt sich

$$(p + \vartheta) v = (\gamma - 1)\left(E - \int \vartheta \cdot dv\right); \quad pv = (\gamma - 1)(E - V) \tag{17}$$

mit

$$V = \vartheta v + (\gamma - 1) \int \vartheta \cdot dv. \tag{17a}$$

Gleichung (17) können wir als *universelle Zustandsgleichung* bezeichnen. Sie reduziert sich im wesentlichen auf Callendars „Fundamentalgleichung" für den Mischungszustand, wenn wir für dies Gebiet

$$V \equiv \beta \text{ (im Mischungsgebiet)} \tag{18}$$

ansetzen.

---

* ϑ kann auch, wenn erwünscht, als Funktion von v und p betrachtet werden; vgl. jedoch die Fußnote zu Gleichung (21).

Es ist zu beachten, daß die universelle Zustandsgleichung, wie wir sie oben entwickelt haben, die Konstante k, die sowohl in Gleichung (12) wie in Gleichung (9) auftritt, nicht enthält. Sie stellt also die Eigenschaften einer thermodynamischen Fläche viel allgemeiner dar, als diejenigen, die eine ganz bestimmte, durch einen vorgegebenen Punkt P in der (p, v)-Ebene gehende Kurvenart beschreiben. Sie entspricht eher einer Zustandsgleichung, die durch p, v und eine Energiekoordinate ausgedrückt ist. Die Bedeutung von V ist die, daß es eine *Kohäsionsenergie* darstellt, die von einer Anziehungskraft herrührt, wogegen der zugeordnete Druck p und das Glied für die innere Energie E auf einem Abstoßungseffekt beruhen.

3. Mit Hilfe der universellen Gleichung ist es nun möglich, eine allgemeine Zustandsgleichung mit den unabhängigen Variablen p und v, zusammen mit dem integrierenden Faktor μ zu erhalten, welcher sie zu einem vollständigen Differential macht. Wir sind also unter der Annahme, daß ein mathematisch-physikalischer integrierender Faktor μ existiert, berechtigt, an Stelle von (1)

$$\mu dQ = \mu (dE + p dv) \tag{19}$$

zu schreiben. Die Bedingung dafür, daß μ richtig gewählt ist, lautet nach dem Eulerschen Satz

$$\frac{\partial}{\partial v}[\mu]_E = \frac{\partial}{\partial E}[\mu p]_v$$

$$p = \left\{\frac{1}{\mu}\left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_E - \left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_v\right\} \Big/ \frac{1}{\mu}\left(\frac{\partial \mu}{\partial E}\right)_v. \tag{20}$$

Differenzieren wir die universelle Gleichung (17) nach E bei konstantem v, so ergibt sich

$$v\left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_v = (\gamma - 1)^*. \tag{21}$$

(20) bedeutet also ebensoviel wie

$$p = \frac{\dfrac{\partial}{\partial v}\left(\lg \dfrac{\mu}{v^{\gamma-1}}\right)_E}{\dfrac{\partial}{\partial E}\left(\lg \dfrac{\mu}{v^{\gamma-1}}\right)_v}. \tag{22}$$

---

* Man hat Grund zu der Annahme, daß V in Gleichung (17a) die Variable p nicht enthält, obgleich es die kritischen Konstanten p_c und v_c enthalten mag. Dies läuft auf den Ansatz $(p-1)\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_v \ll v$ hinaus.

Durch diese Gleichung wird deutlich ein Wechsel der Variablen aus Bequemlichkeitsgründen nahegelegt, nämlich

$$\mathfrak{T} = \lg \frac{\mu}{v^{\gamma-1}}. \tag{23}$$

Aus Gleichung (22) wird dann

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial v}\right)_E = p \cdot \left(\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial E}\right)_v = \frac{(\gamma-1)(E-V)}{v} \cdot \left(\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial E}\right)_v. \tag{24}$$

Es läßt sich zeigen, daß die Lösung dieser Differentialgleichung

$$\mathfrak{T} = \mathfrak{T}\{(E-V)v^{\gamma-1} + \int v^{\gamma-1} \cdot dV\} = \lg\left(\frac{\mu}{v^{\gamma-1}}\right) \tag{25}$$

ist. Diese letztere Gleichungsform läßt sich funktional nach dem Argument in der geschweiften Klammer auflösen. Es folgt also notwendig

$$(E-V)v^{\gamma-1} + \int v^{\gamma-1} dV = \bar{\psi}\left(\frac{\mu}{v^{\gamma-1}}\right), \tag{26}$$

wo $\bar{\psi}$ irgendeine neue Funktion ist. Das bedeutet, daß wir angesichts der universellen Gleichung (17)

$$(p+\vartheta)v = \frac{(\gamma-1)}{v^{\gamma-1}} \cdot \bar{\psi}\left(\frac{\mu}{v^{\gamma-1}}\right) \tag{27}$$

haben. Dieselbe Funktion ϑ tritt also auch in dem allgemeinen Adiabatengesetz

$$(p+\vartheta)v^{\gamma} = k \tag{12}$$

auf.

Für den klassischen integrierenden Faktor

$$\mu = \frac{1}{t} \tag{28}$$

nimmt Gleichung (27) die außerordentlich überzeugende Form

$$(p+\vartheta)v = \frac{(\gamma-1)}{v^{\gamma-1}} \cdot \bar{\psi}(tv^{\gamma-1}) \tag{29}$$

an. Der üblichere van der Waalssche Gleichungstyp ergibt sich, wenn man

$$\bar{\psi}(\,) \equiv a_1(tv^{\gamma-1}) \tag{30}$$

setzt. Dies führt zu dem Ergebnis

$$(p+\vartheta)v \equiv (\gamma-1)\alpha_1 t \equiv Rt. \tag{31}$$

Dagegen ist (29) mit Rücksicht auf (21) die fundamentale Zustandsgleichung, die alle anderen Formen, die sich funktional von ihr unter-

scheiden, bedingungslos von der Betrachtung ausschließt. Setzen wir für $\overline{\psi}$ in (29) eine Reihenentwicklung an, so ergibt sich für die disperse Phase mit

$$\left.\begin{aligned} n &= 1 + \frac{a_1}{z} + \frac{a_2}{z^2} + \cdots \\ z &= t v^{\gamma - 1} \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

in der Tat für die Zustandsgleichung

$$(p + \vartheta)\, v = (\gamma - 1)\, n \cdot a_1 \cdot t. \tag{33}$$

Teil II.

Neue Entropiebegriffe und ihre Anwendungen.

1. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik wird durch die Energiegleichung

$$dQ = dE + p dv \tag{1}$$

charakterisiert. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik läßt sich durch das Integral

$$\int \mu\, dQ = \int \mu\, (dE + p\, dv) \tag{2}$$

charakterisieren, wo μ als ein integrierender Faktor anzusehen ist. Im klassischen Falle wird

$$\mu = 1/t \tag{3}$$

angesetzt. Hierdurch wird aus der auf der linken Seite auftretenden Entropiefunktion

$$\Phi = \int \frac{dQ}{t}. \tag{4}$$

Die Einführung der Entropie ist deswegen vorteilhaft, weil sie uns die Zeichnung eines $(1/\mu, \Phi)$-Diagramms gestattet, derart, daß für jeden Arbeitsvorgang AB die Fläche unter der Kurve den Wärmeübergang angibt, der mit dem Übergang von einem Zustand A in einen Zustand B verbunden ist (vgl. Fig. 2).

2. Es ist nun z. B. für technische Zwecke keineswegs notwendig, sich auf die Entropiedefinition zu beschränken, wie sie durch Gleichung (4) gegeben ist. Wir wollen in der vorliegenden Untersuchung die allgemeinere Funktion

$$\Phi = \int \mu\, dQ \tag{5}$$

setzen und später zeigen, wie die Eigenschaft

$$dQ = \frac{1}{\mu} \cdot d\Phi$$

in bestimmten Arbeitskreisprozessen verwendet werden kann. Die vorliegende Untersuchung muß von der ursprünglichen von Willard Gibbs (vgl. seine Gesammelten Werke, Bd. I), in der er andere Koordinaten als t in Verbindung mit $\Phi = \int dQ/t$ benutzte, um die Arbeitswege in Form gerader Linien darstellen zu können, unterschieden werden. Seine Darstellung litt unter dem Nachteil, daß nun die Flächenstücke unter seinen Kurven nicht mehr ein direktes Maß für die ausgetauschte Wärmemenge Q waren.

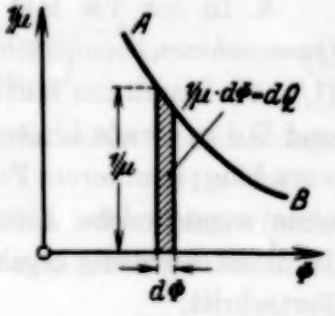


Fig. 2.

3. Es zeigt sich, daß wenn in die Energiegleichung (1) die von mir entwickelte universelle Gleichung, nämlich

$$pv = (\gamma - 1)(E - V) \tag{6}$$

eingeführt wird, sich

$$dQ = dE + (\gamma - 1)(E - V)/v \cdot dv \tag{7}$$

ergibt. Die Funktion (6) stellt, woran erinnert sei, keine Gleichung für einen Arbeitsweg dar, sondern bedeutet eher eine *Flächengleichung* im Koordinatensystem (p, v, E). Die Funktion V vertritt die Kohäsionsenergie des Systems. Durch Umstellen der Glieder ergibt sich

$$dQ = dE + (\gamma - 1)\frac{E}{v} \cdot dv - (\gamma - 1)\, dv. \tag{8}$$

In dieser Form überprüft man leichter, daß

$$\frac{1}{v^{\gamma - 1}} \cdot d(E v^{\gamma - 1}) = dE + (\gamma - 1)\frac{E}{v} dv \tag{9}$$

ist, woraus hervorgeht, daß in Abhängigkeit von den unabhängigen Variablen

$$E v^{\gamma - 1} \quad \text{und} \quad v \tag{10}$$

in der Tat

$$dQ = \frac{1}{v^{\gamma - 1}} d(E v^{\gamma - 1}) - \frac{V}{v} dv \tag{11}$$

ist. Hierdurch wird deutlich, daß sich für die Energiegleichung unmittelbar ein neuer integrierender Faktor, nämlich

$$\mu = v^{\gamma - 1} \tag{12}$$

aufdrängt. Als Ergebnis haben wir

$$v^{\gamma - 1} dQ = \mu dQ = d\Phi = d(E v^{\gamma - 1}) - (\gamma - 1)\, V v^{\gamma - 2} \cdot dv, \tag{13}$$

eine Gleichung, die sich leicht integrieren läßt. Es folgt nun ganz allgemein, d. h., ganz unabhängig von der klassischen Annahme

$$\mu = 1/t \tag{3}$$

für unsere Funktionen

$$\left.\begin{aligned} \Phi &= E v^{\gamma-1} - (\gamma-1)\int V v^{\gamma-2}\cdot dv + \Phi_0, \\ \mu &= v^{\gamma-1}. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

4. In der Tat läßt sich Gleichung (14) verwenden, um den bei den *Gasmaschinen* benutzten Ottoschen Kreisprozeß (vgl. Fig. 3) in einem $(1/\mu, \Phi)$-Diagramm aufzuzeichnen, in dem alle vier Seiten AB, BC, CD und DA in gerade Linien übergehen, so wie es Willard Gibbs ursprünglich vorschlug; in unserem Falle stellen die Flächen unterhalb der neuen Geraden ohne irgendwelche Einschränkungen Wärmeübergänge der Energie dar. In dieser Richtung ergeben die hiermit entdeckten neuen Diagramme einen Fortschritt.

Man sieht, daß der Kreisprozeß $ABCD$ der Fig. 3 durch den Kurvenzug $ABCD$ der Fig. 4 dargestellt wird, vorausgesetzt, daß für die AD

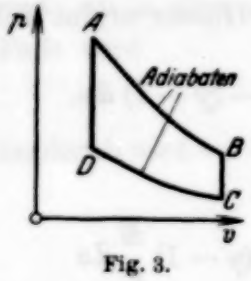


Fig. 3.

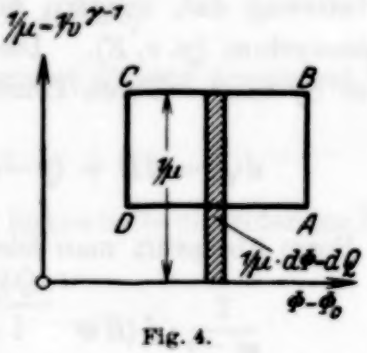


Fig. 4.

und BC in Fig. 3 entsprechenden Volumina die richtigen Werte von $1/\mu$ in Fig. 4 gezeichnet werden. Prüfen wir mit Hilfe der Vereinfachung für das ideale Gas

$$\left.\begin{aligned} pv = Rt &= (\gamma-1)E, \\ V &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

so sehen wir, daß sich Φ in (14) auf den Wert

$$\Phi - \Phi_0 = \frac{R}{(\gamma-1)}(t v^{\gamma-1}) \tag{16}$$

reduziert. Die der durch den Kreisprozeß $ABCD$ der Fig. 3 geleisteten Arbeit entsprechende Wärmeenergie wird so durch die von dem geschlossenen Kurvenzug $ABCD$ der Fig. 4 umschlossene Fläche dargestellt:

$$-Q_{ABCD} = W_{ABCD} = CD \times AD = \left(\frac{1}{\mu_C} - \frac{1}{\mu_D}\right)(\Phi_A - \Phi_D). \tag{17}$$

Unter Berücksichtigung von (16) folgt für Fig. 4

$$\left.\begin{aligned} \Phi_A - \Phi_D &= \frac{R}{(\gamma-1)} v^{\gamma-1}(t_A - t_D), \\ \frac{1}{\mu_C} - \frac{1}{\mu_D} &= \frac{1}{v_{BC}^{\gamma-1}} - \frac{1}{v_{AD}^{\gamma-1}}. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Setzt man die letzteren Gleichungen in (17) ein, so ergibt sich

$$Q_{ABCD} = \frac{R}{(\gamma-1)}(t_A - t_D)\left[1 - \left(\frac{v_{AD}}{v_{BC}}\right)^{\gamma-1}\right]. \tag{19}$$

Diese Formel stimmt mit den gebräuchlichen technischen Bestimmungen überein.

5. Der Joulesche Kreisprozeß läßt sich ähnlich behandeln, erfordert jedoch eine andere Entropiedefinition. In (14) wurde schon bewiesen, daß

$$\mu = v^{\gamma-1} \tag{20}$$

als ein integrierender Faktor der Energiegleichung

$$dQ = dE + p\,dv \tag{1}$$

gewählt werden kann. Dabei ist natürlich angenommen, daß für eine adiabatische Dilatation nicht nur

$$dQ = 0 = dE + p\,dv = \frac{1}{\mu} \cdot d\Phi \tag{21}$$

gilt, sondern außerdem ergibt sich aus dem Adiabatengesetz noch

$$(p + \vartheta)\, v^{\gamma} = k. \tag{22}$$

Aus (22) sollte also folgen

$$v^{\gamma} = \frac{k}{(p+\vartheta)},$$

$$v^{\gamma-1} = k^{\frac{(\gamma-1)}{\gamma}} \cdot (p+\vartheta)^{\frac{(\gamma-1)}{\gamma}}. \tag{23}$$

Setzen wir (23) in (20) ein, so finden wir, daß der integrierende Faktor auch zu

$$\mu \equiv \frac{1}{(p+\vartheta)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \tag{24}$$

angesetzt werden kann. Die dem entsprechende Entropiefunktion wäre dann

$$\Phi = \int \frac{dQ}{(p+\vartheta)^{\frac{(\gamma-1)}{\gamma}}}. \tag{24a}$$

Im allgemeinen ist die Attraktionsfunktion ϑ (von der Größenordnung a/v^2 in der van der Waalsschen Entwicklung) gegen das Druckglied p vernachlässigbar, solange man sich nur vom flüssigen Zustand fernhält. Vernachlässigt man dann ϑ sowohl in (24) wie in (24a), so kann man den

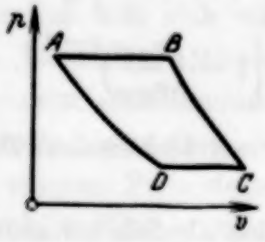


Fig. 5.

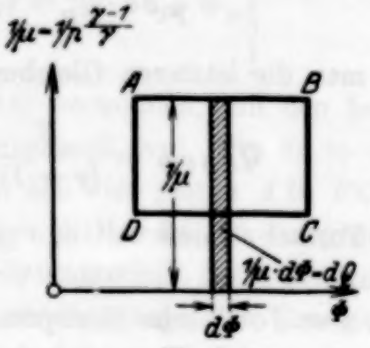


Fig. 6.

in Fig. 5 dargestellten Isopiesten-Adiabaten-Kreisprozeß für ein vollkommenes Gas prüfen. Die universelle Gleichung lautet dann

$$pv = (\gamma - 1)(E - \beta), \tag{25}$$

so daß

$$(\gamma - 1)\, dE = d(pv). \tag{26}$$

Setzen wir das in die Energiegleichung (1) ein, so ergibt sich

$$(\gamma - 1)\, dQ = \gamma \cdot p \cdot dv + v\, dp = \gamma p^{\frac{(\gamma-1)}{\gamma}} \cdot d(p^{\frac{1}{\gamma}} v). \tag{27}$$

Wählen wir also als vereinfachten integrierenden Faktor

$$\mu = p^{-\frac{(\gamma-1)}{\gamma}}, \tag{28}$$

so wird

$$\Phi - \Phi_0 = \frac{\gamma}{(\gamma-1)} \cdot (p^{\frac{1}{\gamma}} v). \tag{29}$$

Die im Verlauf eines Jouleschen Kreisprozesses, wie ihn Fig. 5 darstellt, geleistete Arbeit läßt sich nun einfacher mit Hilfe des neuen Entropiediagramms Fig. 6 auswerten.

Die Größe des in Fig. 6 dargestellten Rechtecks ist gegeben durch

$$Q_{ABCD} = AD \times CD. \tag{30}$$

Drücken wir AD durch die Drucke aus, so haben wir

$$AD = \frac{1}{\mu_A} - \frac{1}{\mu_D} = p_A^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - p_D^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = p_A^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \left[1 - \left(\frac{p_D}{p_A}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right]. \tag{30a}$$

Entsprechend gilt für die Entropiedifferenzen

$$CD = AB = \Phi_D - \Phi_A = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot p_A^{\frac{1}{\gamma}} (v_B - v_A). \tag{31}$$

Setzen wir (30a) und (31) in (30) ein, so kommen wir zu

$$Q_{ABCD} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} p_A \cdot (v_B - v_A) \left(1 - \left(\frac{p_D}{p_A}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}\right). \tag{32}$$

Es ist nun nötig nachzuweisen, daß man (32) in die allgemeiner bekannte Form

$$Q_{ABCD} = C_p (t_B - t_A - t_C + t_D) \tag{33}$$

bringen kann.

6. Eine Klasse integrierender Faktoren, die die Temperatur t und die spezifische Wärme bei konstantem Volumen C_v involvieren, läßt sich auf die Clapeyronsche Gleichung

$$l = t\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \tag{34}$$

gründen, wo l den durch die Beziehung

$$l = p + \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_t = p + \lambda \tag{35}$$

definierten Koeffizienten der latenten Wärme darstellt. Benutzt man in der letzten Gleichung die universelle Charakteristik

$$pv = (\gamma - 1)(E - V),$$

so ergibt sich

$$v\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = (\gamma - 1)\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_v = (\gamma - 1) C_v. \tag{36}$$

Unter Berücksichtigung der Gleichung (34) bedeutet das, daß notwendigerweise eine Beziehung zwischen den beiden Koeffizienten C_v und l besteht, und zwar derart, daß

$$l = (\gamma - 1) \frac{t}{v} \cdot C_v. \tag{37}$$

Diese letzte Beziehung können wir nun in Form der Energiegleichung benutzen und erhalten

$$dQ = \left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_v + \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_t\right] dv. \tag{38}$$

Und dies läßt sich nun natürlich in der Form

$$dQ = C_v dt + l dv = C_v dt + (\gamma - 1) \frac{t}{v} \cdot C_v \cdot dv \tag{39}$$

schreiben, die sofort einen neuen integrierenden Faktor,

$$\mu = \frac{1}{t \cdot C_v} \tag{40}$$

nahelegt. Zusammen mit Gleichung (39) bedingt dies einen weiteren Typ von Entropiedefinitionen, nämlich

$$\Phi = \int \mu \, dQ = \int \frac{dQ}{t \cdot C_v}. \tag{41}$$

D. h., daß der Kreisprozeß mit den beiden Wegen

$$tC_v = \frac{1}{\mu_1} \quad \text{und} \quad tC_v = \frac{1}{\mu_2} \tag{42}$$

und zwei Adiabaten durch ein Rechteck in der neuen $(1/\mu, \Phi)$-Ebene dargestellt wird. In allen Fällen werden die Flächen unter den neuen Kurven

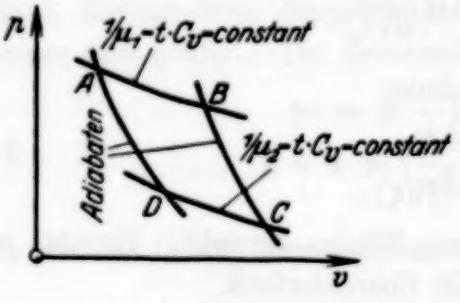


Fig. 7.

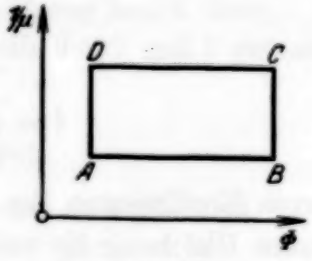


Fig. 8.

in den Entropiediagrammen auch den wahren Wärmeaustausch darstellen. Dies wird der Fall sein, obgleich durch die Transformation die gekrümmten Kurven in Fig. 7 in Fig. 8 zu geraden Linien werden.

Über die Kristallinterferenzen des Spinelektrons.

Von **H. Hellmann** in Hannover.

(Eingegangen am 24. März 1931.)

Auf Grund der Diracschen Gleichungen wird zunächst die Polarisation bei Reflexion von Elektronen an schichtförmigen Potentialinhomogenitäten qualitativ diskutiert. In der Näherung des ersten Schrittes der Bornschen Stoßrechnung läßt sich für beliebige elektrische Inhomogenitäten die Beeinflussung des Polarisationszustandes durch die Streuung angeben. Diese Näherung liefert wohl eine Drehung des Polarisationsvektors, ist jedoch für Aussagen über Intensitätseffekte unzureichend. Diese Methode gibt aber Anhaltspunkte für die Bedingungen, die für das Zustandekommen einer Polarisierung in periodischen Feldern günstig sind. Für Idealkristalle werden nach der dynamischen Theorie der Kristallinterferenzen Aussagen über Polarisierungseffekte gewonnen.

Daß eine Polarisierung von Elektronenwellen durch elektrische Stern-Gerlach-Effekte zu erwarten ist, hat N. F. Mott für den Fall der Streuung an einer Punktladung gezeigt*. Dieser Fall ist bisher der einzige, in dem theoretisch einigermaßen quantitative Aussagen über den zu erwartenden Ausfall möglicher Polarisationsexperimente gewonnen wurden. Der einfache Fall der Reflexion an einem Potentialsprung ist mehrfach behandelt worden, hier schaltet die zu weit gehende Idealisierung des Potentialverlaufs als Unstetigkeit gerade die gesuchten Effekte aus, während ein Einfluß der Reflexion auf den Polarisationszustand einer gegebenen polarisierten Welle tatsächlich vorhanden ist**.

Experimentell liegen außer einer Reihe unsicher oder negativ ausgefallener Versuche verschiedener Forscher zwei Messungen von E. Rupp*** vor, in denen ein positives Ergebnis gefunden wurde.

Der frühere Versuch***, in dem eine Asymmetrie der Intensitätsverteilung nach zweimaliger streifender Reflexion an Gold beobachtet wurde, steht entgegen der ursprünglichen Deutung Rupps hinsichtlich Größenordnung und Vorzeichen zur Mottschen Theorie in Widerspruch****. In dieser Anordnung wird im Gegensatz zu anderen durch Verwendung streifender Einfallswinkel reguläre Reflexion angestrebt, wodurch auch die Berechtigung zur Anwendung der Mottschen Theorie entfällt. Nach dem oben Gesagten kann ferner der gefundene Intensitätseffekt durch

* N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 425, 1929.

** E. Fues u. H. Hellmann, Phys. ZS. **31**, 465, 1930 (im folgenden als I zitiert). Hier findet sich auch weitere Literatur angegeben.

*** E. Rupp, ZS. f. Phys. **61**, 158, 1930; Naturwissensch. **19**, 108, 1931.

**** Siehe z. B. H. Mark u. R. Wierl, Naturwissensch. **18**, 778, 1930.

die Auffassung als Reflexion an einem Potential*sprung* nicht erklärt werden. Es ist aber noch möglich, das experimentelle Ergebnis mit der Theorie qualitativ zu vergleichen, wenn man die Annahme eines Potentialsprungs durch die eines sehr starken Potentialanstiegs über ein Zwischengebiet endlicher Feldstärke ersetzt.

Wir setzen voraus, daß dieser nach einem beliebigen Gesetz, aber überwiegend senkrecht zur Metalloberfläche erfolgt; ungefähr solch ein Potentialverlauf mag durch die Ladungsverteilung in der Oberflächenschicht geliefert werden. Auch O. Halpern*, der kürzlich in Hinsicht auf die Ruppschen Versuche die Polarisation bei Reflexion an einem Oberflächengitter untersucht hat, kommt zu dem Ergebnis, daß der Potentialverlauf senkrecht zur Oberfläche für den Effekt ausschlaggebend sein muß. Wir haben hier also den Fall derReflexion an einem schichtartig inhomogenen Medium vor uns.

Für die folgenden Betrachtungen seien die Diracgleichungen in Form des Differentialgleichungspaares:

$$\left[\Delta + \left(\frac{E+eV}{hc}\right)^2 - \left(\frac{m_0 c}{h}\right)^2\right]\psi^{1,2} = \frac{e}{cC}\{(\nabla V, \nabla \psi^{1,2}) \pm i[\nabla V, \nabla \psi^{1,2}]_z \pm [\nabla V, \nabla \psi^{2,1}]_y + i[\nabla V, \nabla \psi^{2,1}]_x\} \quad (1)$$

zugrunde gelegt, die man beim Fehlen magnetischer Kräfte aus den vier zeitfreien Gleichungen erster Ordnung durch Elimination der 3- und 4-Komponente gewinnt. C steht als Abkürzung für

$$\frac{E+eV}{c} + m_0 c = C_0 + \frac{eV}{c},$$

die eckigen Klammern bedeuten die drei rechtwinkligen Komponenten des Vektorprodukts. Für $\frac{1}{C}\nabla\frac{e}{c}V$ werden wir später auch $\nabla \ln C = \nabla \ln\left(1 + \frac{eV}{cC_0}\right)$ schreiben. Die „kleinen" 3- und 4-Komponenten (siehe z. B. I, die Gleichungen auf S. 467, an die wir uns in der Bezeichnung anschließen) interessieren hier nicht, können aber nach Lösung von (1) direkt aus den Diracgleichungen erster Ordnung entnommen werden.

Unter den oben formulierten Voraussetzungen ist die Richtung der elektrischen Feldstärke konstant; sie liege etwa in der x-Richtung. Legen wir die z-Achse senkrecht zur einfallenden Welle, dann hängt — infolge der Randbedingungen — auch im Innern der Inhomogenität ψ

* O. Halpern, ZS. f. Phys. 67, 320, 1931.

nicht von z ab. Das Vektorprodukt hat nur eine z-Komponente und die Spinglieder, die die Kopplung zwischen den beiden Differentialgleichungen besorgen, fallen fort. Die beiden unabhängigen Gleichungen für die beiden Spinkomponenten, die man so erhält, unterscheiden sich nur durch das Vorzeichen des Spingliedes. Optisch gesprochen bedeutet dies, daß das reflektierende Medium wegen der positiven oder negativen Einquantelungsenergie des elektrischen Spins für beide Fälle einen verschiedenen Brechungsindex hat, und zwar um so mehr verschieden, je streifender die Welle einfällt, also gerade das, was man nach den Ruppschen Versuchen erwarten würde. Daß die beiden Wellen besonders bei streifender Inzidenz verschieden stark reflektiert werden, ist auch vom Standpunkt des elektrischen Stern-Gerlach-Versuchs verständlich.

Wir nennen die Amplitudenreflexionskoeffizienten bzw. η_1 und η_2. Die unpolarisierten einfallenden Elektronenwellen werden analog wie „natürliches" Licht in der Optik durch Ansatz gleich starker phasenunabhängiger 1- und 2-Wellen beschrieben. Bei zweimaliger streifender Reflexion und gleicher Lage der Spiegel zum Strahl wird die Intensität hinter dem zweiten Spiegel:

$$(\eta_1 \eta_1)\,\overline{(\eta_1 \eta_1)} + (\eta_2 \eta_2)\,\overline{(\eta_2 \eta_2)} = |\eta_1|^4 + |\eta_2|^4.$$

In der entgegengesetzten Spiegelstellung (die Oberflächennormalen zeigen in entgegengesetzter Richtung) vertauschen bei der zweiten Reflexion 1- und 2-Komponente ihre Rolle und die austretende Intensität wird

$$(\eta_1 \eta_2)\,\overline{(\eta_1 \eta_2)} + (\eta_2 \eta_1)\,\overline{(\eta_2 \eta_1)} = 2\,|\eta_1|^2\,|\eta_2|^2.$$

Die Differenz der Intensitäten in beiden Fällen

$$|\eta_1|^4 + |\eta_2|^4 - 2\,|\eta_1|^2\,|\eta_2|^2 = (|\eta_1|^2 - |\eta_2|^2)^2$$

ist positiv, das Maximum muß im Gegensatz zum experimentellen Befund bei der ersten Stellung auftreten. Diese Erklärungsmöglichkeit der Reflexionspolarisation scheidet für den Ruppschen Versuch* also auch aus, ohne daß man auf die Größe des Effekts einzugehen braucht.

Es sei bei diesem einfachen Beispiel darauf hingewiesen, daß schon Gleichheit der Absolutwerte der Reflexionskoeffizienten für beide Komponenten genügen, die Anordnung als Polarisator auszuschließen. Denn $\dfrac{|\eta_2|^2 - |\eta_1|^2}{|\eta_2|^2 + |\eta_1|^2}$ gibt die prozentuale Polarisation — die in diesem einfachen Falle ganz in der z-Richtung liegt — nach der ersten Reflexion. Die von Halpern** aufgestellten etwas weiter gehenden Bedingungen (in

* E. Rupp, ZS. f. Phys. **61**, 158, 1930.
** O. Halpern, ebenda **67**, 324, 1931.

unserem Falle $\bar{\eta}_1 = \eta_2$) schließen eine Anordnung auch als Analysatorexperiment aus, damit allerdings erst recht als Polarisator.

Inzwischen ist das Ergebnis einer neuen Untersuchung von Rupp* veröffentlicht worden, das qualitativ mit der Mottschen Theorie in Einklang zu sein scheint. Als Analysator wird aber ein Kristall benutzt und die Intensität in den Interferenzen gemessen. Hier taucht die von Halpern** aufgeworfene Frage auf, ob im Falle des Kristalls eine einfache Überlagerung Mottscher Streuungen am Einzelkern richtig Intensität und Polarisation in den Interferenzen liefert. Die Frage wird von Halpern verneint.

Nach der kinematischen Theorie der Kristallinterferenzen, bzw. allgemeiner für beliebige elektrische Inhomogenitäten nach der Methode der Bornschen Stoßrechnung müssen wir

$$-\left(\frac{2eEV}{h^2c^2}+\frac{e^2V^2}{h^2c^2}\right)\psi^{1,2}+(\nabla \ln C,\nabla\psi^{1,2})\pm i[\nabla \ln C,\nabla\psi^{1,2}]_z$$
$$\pm[\nabla \ln C,\nabla\psi^{2,1}]_y+i[\nabla \ln C,\nabla\psi^{2,1}]_x$$

in Gleichung (1) als klein betrachten und können für die aus der Primärwelle $\psi_0^1 = A e^{i\mathfrak{k}_0\mathfrak{r}}$, $\psi_0^2 = B e^{i\mathfrak{k}_0\mathfrak{r}}$ mit $\mathfrak{k}_0^2 = \dfrac{E^2-(m_0c^2)^2}{h^2c^2}$ in der Richtung $\mathfrak{k}$ gestreute Welle ansetzen:

$$\left.\begin{aligned}\chi^1 &\backsim A\left\{S\frac{2eE}{h^2c^2}-T(\mathfrak{d}\mathfrak{k}_0)-iT[\mathfrak{d}\mathfrak{k}_0]_z+\frac{e^2}{h^2c^2}R\right\}-BT\{[\mathfrak{d}\mathfrak{k}_0]_y+i[\mathfrak{d}\mathfrak{k}_0]_x\},\\ \chi^2 &\backsim B\left\{S\frac{2eE}{h^2c^2}-T(\mathfrak{d}\mathfrak{k}_0)+iT[\mathfrak{d}\mathfrak{k}_0]_z+\frac{e^2}{h^2c^2}R\right\}+AT\{[\mathfrak{d}\mathfrak{k}_0]_y-i[\mathfrak{d}\mathfrak{k}_0]_x\},\end{aligned}\right\}\quad(2\,a)$$

worin $\mathfrak{d}$ den Vektor $\mathfrak{k}_0-\mathfrak{k}$ bedeutet und $S=\int Ve^{i\mathfrak{d}\mathfrak{r}}d\tau$, $R=\int V^2e^{i\mathfrak{d}\mathfrak{r}}d\tau$, $T=\int \ln\left(1+\dfrac{eV}{cC_0}\right)e^{i\mathfrak{d}\mathfrak{r}}d\tau$ gesetzt ist. Die zunächst auftretenden Integrale

$$\int e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}\nabla \ln\left(1+\frac{eV}{cC_0}\right),\ \nabla e^{i\mathfrak{k}_0\mathfrak{r}}d\tau=\int e^{i\mathfrak{d}\mathfrak{r}}\nabla \ln\left(1+\frac{eV}{cC_0}\right)d\tau, i\mathfrak{k}_0$$

wurden durch partielle Integration unter Benutzung des Verschwindens von V am Rand umgeformt in

$$-\int \ln\left(1+\frac{eV}{cC_0}\right)\nabla e^{i\mathfrak{d}\mathfrak{r}}d\tau, i\mathfrak{k}_0=\int \ln\left(1+\frac{eV}{cC_0}\right)e^{i\mathfrak{d}\mathfrak{r}}d\tau\cdot\mathfrak{d},\mathfrak{k}_0=T\cdot\mathfrak{d},\mathfrak{k}_0.$$

---

* E. Rupp, Naturwissensch. **19**, 108, 1931.
** O. Halpern, ZS. f. Phys. **67**, 325, 1931.

Das gilt sowohl für das skalare wie für das Vektorprodukt. Das relativistische Glied R ist im allgemeinen klein, kann aber bei großen Geschwindigkeiten und Streuwinkeln, sowie bei schweren Kernen eine Rolle spielen. Bei einer abgeschirmten Punktladung eZ ist z. B. das Verhältnis

$$eR : 2ES = Z\frac{e^2\pi k}{2E}\sin\frac{\vartheta}{2} = 0{,}0115\,Z\frac{v}{c}\sin\frac{\vartheta}{2}^{*}, \qquad (3)$$

worin v die Geschwindigkeit, ϑ den Ablenkungswinkel bedeutet.

Das Integral T kann für die praktisch in Frage kommenden Fälle schon mit guter Annäherung $= \frac{e}{cC_0}\cdot S$ gesetzt werden. Geht man noch einen Schritt weiter, dann wird

$$T = \frac{e}{cC_0}\left(S - \frac{1}{2}\,\frac{e}{cC_0}\cdot R\right).$$

Diese Entwicklung des ln konvergiert in einem kleinen Bereich in der Nähe einer Punktladung zwar nicht mehr, aber der Bereich und sein Beitrag zum Integral ist so klein, daß er selbst bei den größten $\mathfrak{d}$ (d. h. Elektronengeschwindigkeiten und Streuwinkeln), die praktisch vorkommen, mit den obigen Ansätzen für T noch keine wesentliche Rolle spielt, jedenfalls die Resultate für den Polarisationseffekt nicht größenordnungsmäßig beeinflußt.

Aus (2a) liest man ab, daß bei Vernachlässigung von Gliedern mit R stets, sonst, wenn S, T und R gleiche Phase haben, die gestreute Intensität $\chi^1\bar{\chi}^1 + \chi^2\bar{\chi}^2$ proportional $A\bar{A} + B\bar{B}$, also unabhängig vom Polarisationszustand der einfallenden Welle ist. Im Falle der Punktladung (S, T und R reell) hat Mott** auf dieses negative Ergebnis der ersten Näherung der Bornschen Stoßrechnung schon hingewiesen. Dagegen würde sich, wie man aus (2a) unter Benutzung etwa der Formeln (2c) in (I) abliest, schon in dieser Näherung eine Drehung der Polarisationsrichtung von polarisiert einfallenden Wellen ergeben.

Entsprechendes gilt für den Kristall mit Symmetriezentrum. Hier ist

$$S = \int_{\text{Kristall}} V e^{i\mathfrak{d}\mathfrak{r}}\,d\tau = \frac{1-e^{iN_1d_1}}{1-e^{id_1}}\,\frac{1-e^{iN_2d_2}}{1-e^{id_2}}\,\frac{1-e^{iN_3d_3}}{1-e^{id_3}}\cdot\int_{\text{Zelle}} V e^{i\mathfrak{d}\mathfrak{r}}\,d\tau, \qquad (4)$$

worin d_1, d_2, d_3 die Komponenten von $\mathfrak{d}$ im reziproken Gitter, N_1, N_2, N_3 die Anzahl Zellen des Kristalls in den drei Dimensionen bedeuten. Das

* Das Verhältnis ist unabhängig von der Masse der gestreuten Teilchen.
** N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 425, 1929.

Streuintegral über die Gitterzelle ist für den Interferenzstrahl bis auf einen reellen Faktor der Fourierkoeffizient des Potentials, also bei Kristallen mit Symmetriezentrum reell. R und T unterscheiden sich von S dadurch, daß an Stelle von V unter dem Integral Funktionen von V auftreten; diese Integrale sind dann auch reell, R, T und S haben dieselbe Phase. Damit tritt aus den gleichen Gründen wie beim Einzelatom kein Polarisierungseffekt auf*. Wenn der Kristall kein Symmetriezentrum hat, bekommen S, T und R im allgemeinen verschiedene Phase; es ergibt sich dann formal schon hier ein Intensitätseffekt, der proportional der Unsymmetrie ist. Er wird aber sehr klein, nämlich von der Größenordnung Spinglieder × relativistisches Glied und gehört deshalb eigentlich erst zur folgenden Näherung.

Formel (2) vermittelt nun aber auch einen Anhaltspunkt dafür, in welcher Richtung einer weiteren Näherungsrechnung Polarisierungseffekte gesucht werden müssen. Im nächsten Schritt wird man zu der Primärwelle in (2) im Kristallinnern die in erster Näherung ohne Spinglieder berechneten Sekundärwellen hinzufügen (siehe dazu auch Halpern, l. c., S. 325). Setzt man sie als ebene Wellen mit den noch unbekannten Koeffizienten c_i und den Ausbreitungsvektoren $\mathfrak{k}_i$ an, dann wird aus (2a)

$$\chi^{1,2} \sim \sum_i \left(\begin{matrix} A \\ B \end{matrix} c_i \left\{ S_i \frac{2eE}{h^2 c^2} - T_i (\mathfrak{d}_i \mathfrak{k}_i) \mp i T_i [\mathfrak{d}_i \mathfrak{k}_i]_z + \frac{e^2}{h^2 c^2} R_i \right\} \right.$$
$$\left. \mp \begin{matrix} B \\ A \end{matrix} c_i T_i \{ [\mathfrak{d}_i \mathfrak{k}_i]_y \pm i [\mathfrak{d}_i \mathfrak{k}_i]_x \} \right), \qquad (2\,b)$$

worin $i = 0$ die Primärwelle mit $c_0 = 1$ bedeutet. Wenn bei symmetrischen Kristallen auch die c_i wieder reell wären, würde bei ihnen noch in dieser Näherung kein Effekt da sein.

Zur Abschätzung der c_i braucht man Näherungslösungen im Kristallinnern, die einen Schritt über den Ansatz der ungestörten Primärwelle hinausgehen. Wir greifen dazu etwas voraus auf die Gleichungen (5) der dynamischen Theorie. Zunächst werde von der dynamischen Wechselwirkung abgesehen, indem nur eine Welle im Innern als stark angesetzt wird und alle schwachen Wellen gemäß (5a) unter Vernachlässigung des Spins aus ihr berechnet werden. Die c_i werden dann proportional $\frac{v_i}{\varepsilon_i} \left(= \frac{\text{Fourierkoeffizient}}{\text{Resonanznenner}} \right)$, also nur bei unsymmetrischen Kristallen komplex. Nur wenn man beim Ansetzen verbesserter Lösungen im Innern die endliche

* Dasselbe Ergebnis hat C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. London (A) **120**, 631, 1928, für Strichgitter schon angegeben.

Größe des Kristalls berücksichtigt, d. h. in der dynamischen Theorie Fourierintegrale an Stelle der Reihen ansetzt [$\sum$ in (2b) geht dann auch in ein Integral über], können auch bei Existenz eines Symmetriezentrums und ohne dynamische Wechselwirkung des Gesamtkristalls komplexe v mitwirken [vgl. Formel (4)] und damit die Vorbedingung für das Auftreten des Intensitätseffekts in dieser Näherung erfüllen. Im Grenzfall kleiner Kristalle müßte man sich dem Mottschen Effekt nähern*, zu je größeren Kristallen man übergeht, um so mehr wird dieser durch solche, die auf Wechselwirkung sämtlicher Kristallatome beruhen, abgelöst werden. Diese lassen sich durch Übertragung der Betheschen** Rechnungen auf die Diracgleichungen gesondert behandeln, wenn man nun von der endlichen Größe des Kristalls absieht.

Mit den Ansätzen

$$\frac{2eEV}{h^2c^2} = \sum v_{\mathfrak{g}} e^{2\pi i \mathfrak{g}\mathfrak{r}}, \qquad \frac{e^2V^2}{h^2c^2} = \sum r_{\mathfrak{g}} e^{2\pi i \mathfrak{g}\mathfrak{r}},$$

$$2\pi \ln\left(1+\frac{eV}{cC_0}\right) = \sum t_{\mathfrak{g}} e^{2\pi i \mathfrak{g}\mathfrak{r}}, \qquad \psi^{1,2} = \sum \psi^{1,2}_{\mathfrak{h}} e^{i\mathfrak{t}_{\mathfrak{h}}\mathfrak{r}},$$

$$\mathfrak{t}_{\mathfrak{h}} = \mathfrak{t}_0 + 2\pi\mathfrak{h}, \qquad t_{\mathfrak{g}} \cong \frac{\pi h^2 c}{C_0 E}\left(v_{\mathfrak{g}} - \frac{E}{cC_0} r_{\mathfrak{g}}\right),$$

worin $\mathfrak{g}$ und $\mathfrak{h}$ ganzzahlige Vektoren im reziproken Gitter bedeuten, entsteht aus (1) das unendliche lineare Gleichungssystem

$$\begin{aligned}(\mathfrak{t}_{\mathfrak{g}}^2 - \mathfrak{k}^2)\,\psi^{1,2}_{\mathfrak{g}} = \sum_{\mathfrak{h}} &(v_{\mathfrak{g}-\mathfrak{h}} + r_{\mathfrak{g}-\mathfrak{h}})\,\psi^{1,2}_{\mathfrak{h}} \\ &+ ((\mathfrak{g}-\mathfrak{h},\mathfrak{t}_{\mathfrak{h}}) \pm i[\mathfrak{g}-\mathfrak{h},\mathfrak{t}_{\mathfrak{h}}]_z)\,t_{\mathfrak{g}-\mathfrak{h}}\,\psi^{1,2}_{\mathfrak{h}} \\ &\pm ([\mathfrak{g}-\mathfrak{h},\mathfrak{t}_{\mathfrak{h}}]_y \pm i[\mathfrak{g}-\mathfrak{h},\mathfrak{t}_{\mathfrak{h}}]_x)\,t_{\mathfrak{g}-\mathfrak{h}}\,\psi^{2,1}_{\mathfrak{h}} \qquad (5a)\end{aligned}$$

oder mit $\mathfrak{t}_{\mathfrak{g}}^2 - \mathfrak{k}^2 - v_0 - r_0 = \mathfrak{t}_{\mathfrak{g}}^2 - \varkappa^2 = \varepsilon_{\mathfrak{g}}$ und weiteren Abkürzungen, deren Bedeutung sich durch Vergleich mit (5a) ergibt:

$$\varepsilon_{\mathfrak{g}}\,\psi^{1,2}_{\mathfrak{g}} = \sum_{\mathfrak{h}\neq\mathfrak{g}}{}' (w_{\mathfrak{g}-\mathfrak{h}} \pm i\gamma_{\mathfrak{g}-\mathfrak{h}})\,\psi^{1,2}_{\mathfrak{h}} \pm (\beta_{\mathfrak{g}-\mathfrak{h}} \pm i\alpha_{\mathfrak{g}-\mathfrak{h}})\,\psi^{2,1}_{\mathfrak{h}}. \qquad (5b)$$

---

* Es bleibt dahingestellt, ob diese Näherungsmethode wirklich beim Einzelatom im zweiten Schritt schon richtig den Effekt liefert, den Mott nach einem strengeren Verfahren gewinnt. Die obige Schlußweise führt zu dem qualitativen Resultat, daß die regelmäßige, symmetrische Anordnung von Einzelatomen schon ohne dynamische Wechselwirkung für das Zustandekommen eines Polarisierungseffektes ungünstiger ist als die unregelmäßige, bei der man nur den Vorgang am Einzelatom zu betrachten braucht.

** H. Bethe, Ann. d. Phys. **87**, 55, 1928.

Im folgenden Eigenwertproblem der Berechnung von $\mathfrak{k}_0$ sollen für die Spinglieder wie zur Ausrechnung der schwachen Wellen die dynamisch nicht gestörten Ausbreitungsvektoren ($\mathfrak{k}_0^2 = \varkappa^2$) benutzt werden. Wegen

$$[\mathfrak{g}-\mathfrak{h}, \mathfrak{k}_\mathfrak{h}] + [\mathfrak{h}-\mathfrak{g}, \mathfrak{k}_\mathfrak{g}] = \frac{1}{2\pi}[\mathfrak{k}_\mathfrak{g} - \mathfrak{k}_\mathfrak{h}, \mathfrak{k}_\mathfrak{h} - \mathfrak{k}_\mathfrak{g}] = 0,$$

also

$$[\mathfrak{g}-\mathfrak{h}, \mathfrak{k}_\mathfrak{h}] = -[\mathfrak{h}-\mathfrak{g}, \mathfrak{k}_\mathfrak{g}] \quad \text{und} \quad t_{\mathfrak{g}-\mathfrak{h}} = \overline{t}_{\mathfrak{h}-\mathfrak{g}}$$

gilt dann streng $\alpha_{\mathfrak{g}-\mathfrak{h}} = -\overline{\alpha_{\mathfrak{h}-\mathfrak{g}}}$, entsprechend für β und γ. Da fernerhin

$$(\mathfrak{g}-\mathfrak{h}, \mathfrak{k}_\mathfrak{h}) - (\mathfrak{h}-\mathfrak{g}, \mathfrak{k}_\mathfrak{g}) = \frac{1}{2\pi}(\mathfrak{k}_\mathfrak{g}^2 - \mathfrak{k}_\mathfrak{h}^2)$$

für alle in Betracht kommenden Strahlen nahezu = 0 ist, kann mit guter Annäherung $(\mathfrak{g}-\mathfrak{h}, \mathfrak{k}_\mathfrak{h}) = (\mathfrak{h}-\mathfrak{g}, \mathfrak{k}_\mathfrak{g})$ und damit wegen $v_{\mathfrak{g}-\mathfrak{h}} = \overline{v_{\mathfrak{h}-\mathfrak{g}}}$, $r_{\mathfrak{g}-\mathfrak{h}} = \overline{r_{\mathfrak{h}-\mathfrak{g}}}$ auch $w_{\mathfrak{g}-\mathfrak{h}} = \overline{w_{\mathfrak{h}-\mathfrak{g}}}$ gesetzt werden. Diese Beziehungen sind für die folgende Rechnung wichtig.

Zur Lösung von (5) läßt sich das übliche Näherungsverfahren (siehe Bethe, l.c.) anwenden, bei dem zwei Amplituden ψ_0 und $\psi_\mathfrak{s}$ wegen nahezu verschwindenden Resonanznenners als sehr groß gegen die übrigen „schwachen" Strahlen betrachtet werden. Diese werden dann nach (5) berechnet, indem man in der Summe nur die beiden Glieder mit $\mathfrak{h} = 0$ und $\mathfrak{h} = \mathfrak{s}$ mitnimmt. Dadurch sind alle schwachen Strahlen in den beiden starken ausgedrückt, und aus (5) entstehen vier homogene lineare Gleichungen für ψ_0^1, ψ_0^2, $\psi_\mathfrak{s}^1$, $\psi_\mathfrak{s}^2$. Nach Unterdrückung von quadratischen Spingliedern und von Produkten der Spinglieder mit r bei den schwachen Strahlen lautet die erste von ihnen:

$$\Big(\sum_{\substack{\mathfrak{h}\neq 0\\ \neq \mathfrak{s}}}'' \frac{w_{0-\mathfrak{h}}\, w_{\mathfrak{h}-0}}{\varepsilon_\mathfrak{h}} - \varepsilon_0\Big)\psi_0^1 + \Big(w_{0-\mathfrak{s}} + \sum_{\substack{\mathfrak{h}\neq 0\\ \neq \mathfrak{s}}}'' \frac{w_{0-\mathfrak{h}}\, w_{\mathfrak{h}-\mathfrak{s}}}{\varepsilon_\mathfrak{h}} + i\gamma_{0-\mathfrak{s}}$$
$$+ i\sum_{\substack{\mathfrak{h}\neq 0\\ \neq \mathfrak{s}}}'' \frac{v_{0-\mathfrak{h}}\,\gamma_{\mathfrak{h}-\mathfrak{s}} + \gamma_{0-\mathfrak{h}}\, v_{\mathfrak{h}-\mathfrak{s}}}{\varepsilon_\mathfrak{h}}\Big)\psi_\mathfrak{s}^1$$
$$+ \Big(\beta_{0-\mathfrak{s}} + \sum_{\substack{\mathfrak{h}\neq 0\\ \neq \mathfrak{s}}}'' \frac{v_{0-\mathfrak{h}}\,\beta_{\mathfrak{h}-\mathfrak{s}} + \beta_{0-\mathfrak{h}}\, v_{\mathfrak{h}-\mathfrak{s}}}{\varepsilon_\mathfrak{h}} + i\alpha_{0-\mathfrak{s}}$$
$$+ i\sum_{\substack{\mathfrak{h}\neq 0\\ \neq \mathfrak{s}}}'' \frac{v_{0-\mathfrak{h}}\,\alpha_{\mathfrak{h}-\mathfrak{s}} + \alpha_{0-\mathfrak{h}}\, v_{\mathfrak{h}-\mathfrak{s}}}{\varepsilon_\mathfrak{h}}\Big)\psi_\mathfrak{s}^2 = 0.$$

Eine zweite Gleichung entsteht aus dieser durch Vertauschung der Indizes 0 und $\mathfrak{s}$, je eine weitere durch Vertauschung der Spinindizes 1 und 2 bei gleichzeitiger Vorzeichenumkehr von β und γ.

Wir führen die folgenden Abkürzungen ein:

$$\left.\begin{aligned} x(\mathfrak{k}_0) &= \sum_{\mathfrak{h}}{}'' \frac{w_{0-\mathfrak{h}}\, w_{\mathfrak{h}-0}}{\varepsilon_{\mathfrak{h}}} - \varepsilon_0, \quad y(\mathfrak{k}_0) = \sum_{\mathfrak{h}}{}'' \frac{w_{\mathfrak{s}-\mathfrak{h}}\, w_{\mathfrak{h}-\mathfrak{s}}}{\varepsilon_{\mathfrak{h}}} - \varepsilon_{\mathfrak{s}}, \\ a &= w_{0-\mathfrak{s}} + \sum_{\mathfrak{h}}{}'' \frac{w_{0-\mathfrak{h}}\, w_{\mathfrak{h}-\mathfrak{s}}}{\varepsilon_{\mathfrak{h}}}, \\ b &= \gamma_{0-\mathfrak{s}} + \sum_{\mathfrak{h}}{}'' \frac{v_{0-\mathfrak{h}}\, \gamma_{\mathfrak{h}-\mathfrak{s}} + \gamma_{0-\mathfrak{h}}\, v_{\mathfrak{h}-\mathfrak{s}}}{\varepsilon_{\mathfrak{h}}}, \\ c &= \beta_{0-\mathfrak{s}} + \sum_{\mathfrak{h}}{}'' \frac{v_{0-\mathfrak{h}}\, \beta_{\mathfrak{h}-\mathfrak{s}} + \beta_{0-\mathfrak{h}}\, v_{\mathfrak{h}-\mathfrak{s}}}{\varepsilon_{\mathfrak{h}}}, \\ d &= \alpha_{0-\mathfrak{s}} + \sum_{\mathfrak{h}}{}'' \frac{v_{0-\mathfrak{h}}\, \alpha_{\mathfrak{h}-\mathfrak{s}} + \alpha_{0-\mathfrak{h}}\, v_{\mathfrak{h}-\mathfrak{s}}}{\varepsilon_{\mathfrak{h}}}. \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Damit lautet das System der vier Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} x\psi_0^1 \;+\; 0 \;+\; (a+ib)\psi_{\mathfrak{s}}^1 + (c+id)\psi_{\mathfrak{s}}^2 &= 0, \\ 0 \;+\; x\psi_0^2 - (c-id)\psi_{\mathfrak{s}}^1 + (a-ib)\psi_{\mathfrak{s}}^2 &= 0, \\ (\bar{a}-i\bar{b})\psi_0^1 - (\bar{c}+i\bar{d})\psi_0^2 + y\psi_{\mathfrak{s}}^1 \;+\; 0 &= 0, \\ (\bar{c}-i\bar{d})\psi_0^1 + (\bar{a}+i\bar{b})\psi_0^2 + 0 \;+\; y\psi_{\mathfrak{s}}^2 &= 0, \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Diese symmetrische Gestalt ist zustandegekommen durch die oben abgeleiteten Beziehungen

$$v_{\mathfrak{h}-\mathfrak{g}} = \overline{v_{\mathfrak{g}-\mathfrak{h}}}, \quad w_{\mathfrak{h}-\mathfrak{g}} = \overline{w_{\mathfrak{g}-\mathfrak{h}}}, \quad \alpha_{\mathfrak{h}-\mathfrak{g}} = -\overline{\alpha_{\mathfrak{g}-\mathfrak{h}}} \text{ usw.}$$

Die Lösungsbedingung nimmt damit die einfache Form an:

$$xy = a\bar{a} + b\bar{b} + c\bar{c} + d\bar{d}$$
$$\pm\sqrt{-(a\bar{b}-b\bar{a})^2-(a\bar{c}-c\bar{a})^2-(a\bar{d}-d\bar{a})^2-(b\bar{c}-c\bar{b})^2-(b\bar{d}-d\bar{b})^2-(c\bar{d}-d\bar{c})^2}. \quad (8)$$

Die beiden reellen Wurzeln entsprechen den beiden unabhängigen Lösungen im Kristall für die beiden Spinfreiheitsgrade. Im allgemeinen sind in jeder der beiden Lösungen beide Komponenten angeregt. Der Wurzelausdruck wird Null, wenn der Kristall ein Symmetriezentrum hat. Dann führt die Ausrechnung von $\mathfrak{k}_0$ aus xy für beide Polarisationsfälle zu den gleichen Ausbreitungsvektoren im Kristall. Sonst hat man zwei unabhängige Lösungen mit verschiedenen Ausbreitungsvektoren, in Analogie zum doppelbrechendem Medium in der Optik.

Für den Fall der Braggschen Reflexion eines polarisiert einfallenden Bündels ist daher auch die Gebietsbreite der Selektivreflexion für beide Polarisationsfälle verschieden.

Die weitere Ausrechnung von (8) mit einem Näherungsansatz für ε_0 und ε_g durch Einführung der „Anpassung", des „Anregungsfehlers" ζ, der Winkel von Primär- und Sekundärstrahl ϑ_1 bzw. ϑ_2 gegen die Oberflächennormale verläuft ganz wie bei Bethe*, auf dessen Arbeit betreffs Einzelheiten der Rechnung verwiesen sei. Die Gebietsbreite der Selektivreflexion gemessen im Anregungsfehler ζ ergibt sich zu

$$\Delta\zeta = \frac{2}{\varkappa}\sqrt{-\frac{\cos\vartheta_2}{\cos\vartheta_1}}\sqrt{xy}. \tag{9}$$

Für Aussagen über die absolute Intensität ist es nun eine sehr rohe Näherung, diese nur gleich der total reflektierten zu setzen. Für relative Aussagen genügt die Annahme der Proportionalität mit $\sqrt{xy}$. Für unsere Zwecke ist es übrigens auch gleichgültig, ob der Bereich des Anregungsfehlers durch Variation der Strahlrichtungen oder der Wellenlänge zustandekommt. Macht man von der Kleinheit von b, c, d gegen a Gebrauch, dann erhält man für den im Extremfalle zu erwartenden prozentualen Intensitätseffekt beim Einfall polarisierter Wellen angenähert

$$\frac{\Delta J}{J} = \frac{\sqrt{-(a\bar{b}-b\bar{a})^2-(a\bar{c}-c\bar{a})^2-(a\bar{d}-d\bar{a})^2}}{a\bar{a}}. \tag{10a}$$

Dieser Effekt verschwindet für alle einfachen Kristalle mit Symmetriezentrum. Die prozentuale Intensitätsschwankung bei zweimaliger Reflexion von anfangs unpolarisierten Wellen ist größenordnungsmäßig gleich dem Quadrat des Ausdrucks (10a) zu erwarten.

Zur wirklichen Durchrechnung der zweifachen Reflexion wäre Berechnung aller Amplituden und Ansetzen der Randbedingungen erforderlich. Diese würden, wie z. B. aus den Formeln (I), S. 477 hervorgeht, keine weiteren in Betracht kommenden Spineffekte verursachen und praktisch mit der Schrödingerschen Form der Randbedingungen für beide Komponenten einzeln zusammenfallen. Die Rechnung verläuft deshalb genau wie bei Bethe*, nur ist die Zahl der Randbedingungen und die der Lösungen im Innern hier doppelt so groß. Diese Behandlung des Randes unterliegt natürlich denselben Bedenken** wie bei Bethe, ist aber gerade bei schnellen Elektronen berechtigt**. Immerhin bleibt die Möglichkeit, daß sich —

* H. Bethe, Ann. d. Phys. 87, 55, 1928.
** M. v. Laue, Phys. Rev. 37, 53, 1931.

besonders bei streifendem Verlauf einer Welle zur Oberfläche — ein Randeffekt der am Anfang dieser Arbeit besprochenen Art dem eigentlichen Kristalleffekt überlagert.

Um einen Begriff von der Größenordnung des Ausdrucks (10a) zu geben, schreiben wir ihn in erster Nährung explizit hin. Da die drei Klammern unter der Wurzel die drei rechtwinkligen Komponenten eines Vektors bedeuten, so wird einfach:

$$\frac{\Delta J}{J} = \frac{i\pi h^2 c}{C_0 E}\left|\left(\frac{r_s}{v_s}-\frac{r_{-s}}{v_{-s}}\right)\left(1+\frac{E}{cC_0}\right)[s\,t_0]\right. \\ \left. + \sum{}'' \frac{2\pi}{\varepsilon_b}\left(\frac{v_{s-b}\,v_b}{v_s}-\frac{v_{-b}\,v_{b-s}}{v_{-s}}\right)[b\,s]\right|, \quad (10\,b)$$

worin die Vertikalstriche bedeuten, daß der Betrag des ganzen Vektors zu nehmen ist.

Der Quotient (10) wird also günstigenfalls, d. h. für sehr unsymmetrische Kristalle und bei Verwendung schneller Elektronen von der Größenordnung: relativistische Streuamplitude oder schwache Wellen durch Primäramplitude. Die Größenordnung könnte experimentell in Frage kommen, wenn auch zu bedenken ist, daß gerade für schnelle Elektronen mit großem elektrischen Spin der Einfluß der schwachen Strahlen zurücktritt* und überhaupt die Intensität für große Streuwinkel sehr klein wird. Die weitergehende Auswertung von (10) würde eine genaue Kenntnis des Kristalls voraussetzen und wird schon für eine einzige Interferenz eines speziellen Kristalls recht mühsam.

Wenn aus dem eben genannten Grunde oder durch besondere Lage der Ausbreitungsvektoren im Kristall die schwachen Strahlen ganz gestrichen werden können, wird aus (10a):

$$\frac{\Delta J}{J} = \frac{i\pi h^2 c}{C_0 E}\left(\frac{r_s}{v_s}-\frac{r_{-s}}{v_{-s}}\right)\left(1+\frac{E}{cC_0}\right)\sqrt{[s\,t_0]^2} \\ = \frac{ih^2 c^2 k^2 \sin\vartheta}{2(E+m_0c^2)E}\left(1+\frac{E}{cC_0}\right)\left(\frac{r_s}{v_s}-\frac{r_{-s}}{v_{-s}}\right) \\ = \frac{m(2m+m_0)}{2(m+m_0)^2}\frac{v^2}{c^2}\sin\vartheta\cdot i\left(\frac{r_s}{v_s}-\frac{r_{-s}}{v_{-s}}\right), \quad (10\,c)$$

worin m_0 die Ruhemasse und m die bewegte Masse bedeutet. $\frac{m(2m+m_0)}{2(m+m_0)^2}$ liegt zwischen 1 und $\frac{3}{8}$. Bei $\vartheta \cong \pi/2$ und schnellen Elektronen kann der erste Faktor etwa gleich $^1/_{10}$ werden. Die runde Klammer in (10c) ist von

* Wenn mehr als zwei „starke" Wellen vorhanden sind, ändern sich die Verhältnisse vollständig.

der Unsymmetrie des Kristalls abhängig und wird günstigstenfalls von derselben Größenordnung wie die einzelnen Brüche. Das Verhältnis r_s/r_s ist z. B. für eine Punktladung nach (3):

$$\frac{r_s}{v_s} = 0{,}0114\,Z\,\frac{v}{c}\sin\frac{\vartheta}{2}.$$

Damit die Differenz in der Klammer nicht verschwindet, müssen aber mehrere unsymmetrisch gelegene Ladungen in der Elementarzelle mitwirken. Aus Intensitätsgründen ist ein experimenteller Nachweis dieses Effekts kaum zu erwarten.

Mit den Ruppschen Ergebnissen* an Goldkristallen, die ein kubisch flächenzentriertes Gitter besitzen, hat der ganze nach der dynamischen Theorie nur bei Kristallen ohne Symmetriezentrum zu erwartende Effekt (10) nichts zu tun. Man wird zur Erklärung der Ruppschen Resultate sich auf die Mottsche Theorie beziehen müssen. Die Grenze der Anwendbarkeit der Mottschen Formeln für die Streuung an einer einzelnen Punktladung auf Kristalle ließe sich wohl nur durch eine dynamische Behandlung des endlichen Kristalls erfassen.

Die hier abgeleiteten Gleichungen liefern nebenbei eine relativistische Verschärfung der Grundformeln der Betheschen Theorie.

Die Anregung zu diesen Überlegungen entstand aus Gesprächen mit Herrn Prof. Fues, dem ich auch an dieser Stelle für sein Interesse danken möchte.

Hannover, März 1931.

* E. Rupp, Naturw. 19, 108, 1931.

Funkenspektrum des Chlors (Cl II).

Von **Kiyoschi Murakawa** in Tokio.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. März 1931.)

Es wird das erste Funkenspektrum des Chlors (Cl II) mit einem 1 m-Gitter und einem Prismenapparat aufgenommen und ausgemessen. Ein großer Teil von Triplettermen, die auf ^4S und ^2D von Cl III basiert sind, sind identifiziert Aus den spektroskopischen Daten ergibt sich als Ionisierungsspannung von Cl II 23,70 Volt.

1. Übersicht über die Literatur. Eder und Valenta* photographierten mit großem Gitter das Chlorspektrum bei verschiedenen Drucken im Bereich von 5600 bis 3200 Å. Goldstein** beobachtete, daß mit und ohne Kapazität zwei ganz verschiedene Linienspektra auftreten (Cl I und Cl II). Die ersten Untersuchungen über den Bau des Spektrums gehen auf Paulson*** zurück, der fand, daß einige Chlorlinien die Intervalle 67 und 41 haben. Paschen**** erhielt in der Hohlkathode in einem Gemisch von sehr wenig Chlor und Helium das Funkenspektrum des Chlors, von dem er einige Linien zu Multipletts des Quintettsystems zusammenfaßte. Die im S I-Spektrum vorkommenden charakteristischen PP'-Multiplettlinien sind von Hopfield und Dieke† im Cl II-Spektrum identifiziert worden. Bowen†† hat weitgehend die Linien im Schumanngebiet analysiert. Das Cl II-Spektrum im ultravioletten Gebiet ist auch von Jevons††† und v. Angerer†††† aufgenommen worden. Es gelang L. und E. Bloch §, zahlreiche Linien des Chlors in Cl I, Cl II, Cl III zu klassifizieren. Sie benutzten eine elektrodenlose Entladung durch eine pulverisiertes Salz enthaltende Röhre. Dabei wurden manche Funkenlinien neu gefunden. Kiess und de Bruin§§ haben die Cl I-Linien analysiert. Dabei wurde eine Geißlerröhre mit gereinigtem Chlor benutzt. Der Verfasser§§§ hat das

* J. M. Eder u. E. Valenta, Wien. Denkschr. **68**, 1, 1900; Kaysers Handbuch der Spektroskopie Bd. V, 307.
** E. Goldstein, Ann. d. Phys. (4) **27**, 773, 1908.
*** E. Paulson, Astrophys. Journ. **40**, 298, 1914.
**** F. Paschen, Ann. d. Phys. **71**, 537, 1923.
† J. J. Hopfield u. G. H. Dieke, Phys. Rev. **27**, 638, 1926.
†† I. S. Bowen, Phys. Rev. **31**, 34, 1928.
††† W. Jevons, Proc. Roy. Soc. London (A) **103**, 193, 1923.
†††† E. v. Angerer, ZS. f. wiss. Photogr. **22**, 200, 1924.
§ L. u. E. Bloch, C. R. **180**, 1740, 1925; Ann. de phys. **8**, 397, 1927.
§§ C. C. Kiess u. T. L. de Bruin, Bur. Stand. Journ. Res. **2**, 1117, 1929.
§§§ K. Murakawa, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. **15**, 41, 1930; **15**, 105, 1931.

erste Funkenspektrum studiert und analysiert. Eine erneute Messung hat gestattet, mehrere Linien zu klassifizieren.

2. Experimentelles. Als Lichtquelle diente anfangs eine Quarz-Geißlerröhre mit Wolframelektroden, eine davon war mit wenig NaCl beschickt. Das hat jedoch den Nachteil, daß das erhitzte Natrium allmählich den Quarz angreift. Dann wurde das Chlorgas durch Erhitzen von Goldchlorid im Vakuum hergestellt, ein Verfahren, welches auch Kiess und de Bruin anwendeten.

Durch eine kondensierte Entladung durch die Kapillarröhre wurden lichtstarke Cl II-Linien erzeugt. Die Anordnung ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Kühlen der Röhre mit Wasser beseitigt sehr gut manche falsche Linien, die ohne Kühlung ziemlich stark erscheinen würden. Die Anordnung, welche den Einfluß des Wassers zur Elektrode hindert, ist in der Figur

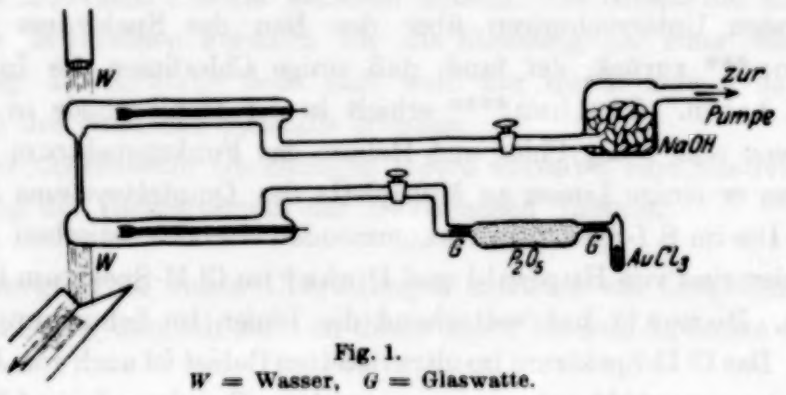


Fig. 1.
W = Wasser, G = Glaswatte.

nicht dargestellt. Die Kapillarröhre hat einen Durchmesser von etwa 1 mm. Wenn eine Gasentladung ohne Kapazität durchgeschickt wird, leuchtet die Kapillarröhre blaßrot. Ein großer Teil der Linien, die dabei erscheinen, sind Cl I-Linien. Das Einschalten einer Kapazität von 0,3 μF genügt, um fast alle Cl I-Linien zum Verschwinden zu bringen. Einschalten einer Funkenstrecke vermehrt immer die Intensität des Funkenspektrums. Zum Zwecke von Elimination der Bogenlinien wurde ein 35plattiges Hilgersches Stufengitter benutzt. Die Bogenlinien (Cl I) sind sehr scharf, die gleichzeitig erscheinenden Cl II-Linien dagegen etwas diffus und können eindeutig von den Bogenlinien unterschieden werden. Ein Zumischen von Neongas ist nicht für die Entwicklung des Funkenspektrums des Chlors günstig. Ist das Neongas mit Chlor gemischt, so haben wir keine Cl II-Linien wenn nur eine Kapazität eingeschaltet ist, und die Linien treten erst auf, wenn auch eine Funkenstrecke verwendet wird. Aber die Neonlinien liefern einen guten Maßstab für die Wellenlängenmessung. Das

Spektrum wurde anfangs in den ersten vier Ordnungen und wenn möglich in der fünften und sechsten Ordnung eines 1 m-Gitters gemessen. Bei den späteren Experimenten wurden ein Zweiprismenspektrograph, der praktisch dasselbe Auflösungsvermögen wie die dritte Ordnung des 1 m-Gitters hat, ein Uviolprismenspektrograph und ein Quarzprismenspektrograph benutzt.

3. Analyse des Funkenspektrums des Chlors. Die theoretisch zu erwartenden Terme des Cl II-Spektrums sind in Tabelle 1 angegeben. Nur können wir auf Grund der in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Resultate noch nicht unterscheiden, welche Terme nach $^2D_{5/2}$ oder nach $^2D_{3/2}$ konvergieren.

Tabelle 1. Theoretische Terme von Cl II.

Elektronenkonfigurationen	Terme		
$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^4$ $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s\;\;3p^5$	$^3P,\,^1D,\,^1S$ $^3P,\,^1P$		
	Seriengrenze ^4S (Cl III)	Seriengrenze ^2D (Cl III)	Seriengrenze ^2P (Cl III)
$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^3\,ns$ $(n \geqq 4)$	$^5S,\,^3S$	$^3D,\,^1D$	$^3P,\,^1P$
$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^3\,np$ $(n \geqq 4)$	$^5P,\,^3P$	$^3F,\,^3D,\,^3P$ $^1F,\,^1D,\,^1P$	$^3D,\,^3P,\,^3S$ $^1D,\,^1P,\,^1S$
$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^3\,nd$ $(n \geqq 3)$	$^5D,\,^3D$	$^3G,\,^3F,\,^3D,\,^3P,\,^3S$ $^1G,\,^1F,\,^1D,\,^1P,\,^1S$	$^3F,\,^3D,\,^3P$ $^1F,\,^1D,\,^1P$
$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^3\,nf$ $(n \geqq 4)$	$^5F,\,^3F$	$^3H,\,^3G,\,^3F,\,^3D,\,^3P$ $^1H,\,^1G,\,^1F,\,^1D,\,^1P$	$^3G,\,^3F,\,^3D$ $^1G,\,^1F,\,^1D$
. . . . .	. . .	. . . . .	. . . . .

Der Schlüssel der Analyse des Cl II-Spektrums ist das von den anderen Multipletts isoliert auftretende Multiplett $(^2D)\,4s\,^2D - (^2D)\,4p\,^3D$:

	$(^2D)\,4p\,^3D_3$	$(^2D)\,4p\,^3D_2$	$(^2D)\,4p\,^3D_1$
$(^2D)\,4s\,^3D_3$	5 078,172 (6) 19 686,65	5 113,12 (2) 19 552,06	
$(^2D)\,4s\,^3D_2$	5 068,04 (1) 19 726,01	5 102,86 (5) 19 591,41	5 103,85 (1,5) 19 587,61
$(^2D)\,4s\,^3D_1$		5 098,2 (00) 19 609,3	5 099,103 (3) 19 605,84

Das Multiplett $(^2D)\,4s\,^3D - (^2D)\,4p\,^3F$, welches den Schlüssel für die Auffindung von $(^2D)\,4p^3F$ gegeben hat, hat etwas anomale Intensitäten. Linien, die auf der Diagonale liegen, haben Intensitäten, die viel stärker

Tabelle 2. Klassifizierte Linien des Cl II*-Spektrums.*

I	λ (in Luft)	ν	Termkombinationen	
0	5457,49	18318,36	$(^4S)\ 3d\ ^5D_0 - (^4S)\ 4p\ ^5P_1$	Wellenlängen nach Eder und Valenta, Deutung nach Paschen. λ 5424,310 wurde v. Paschen vorausgesagt und von Bloch gefunden, auch vom Verfasser auf überexponierten Platten einer Stufengitteraufnahme
3	5457,07	18319,77	$(^4S)\ 3d\ ^5D_1 - (^4S)\ 4p\ ^5P_1$	
1,5	5456,177	18322,76	$(^4S)\ 3d\ ^5P_2 - (^4S)\ 4p\ ^5P_1$	
1	5444,91	18360,68	$(^4S)\ 3d\ ^5D_1 - (^4S)\ 4p\ ^5P_2$	
3	5444,198	18363,07	$(^4S)\ 3d\ ^5D_2 - (^4S)\ 4p\ ^5P_2$	
7	5443,373	18365,85	$(^4S)\ 3d\ ^5D_3 - (^4S)\ 4p\ ^5P_2$	
00	5424,310	18430,40	$(^4S)\ 3d\ ^5D_2 - (^4S)\ 4p\ ^5P_3$	
3	5423,493	18433,18	$(^4S)\ 3d\ ^5D_3 - (^4S)\ 4p\ ^5P_3$	
12	5423,231	18434,07	$(^4S)\ 3d\ ^5D_4 - (^4S)\ 4p\ ^5P_3$	
7	5221,340	19146,86	$(^4S)\ 4s\ ^3S_1 - (^4S)\ 4p\ ^3P_1$	
1	5218,16	19158,52	$(^4S)\ 4s\ ^3S_1 - (^4S)\ 4p\ ^3P_0$	Nur mit dem Stufengitter beobachtet
10	5217,92	19159,41	$(^4S)\ 4s\ ^3S_1 - (^4S)\ 4p\ ^3P_2$	
2	5113,12	19552,06	$(^2D)\ 4s\ ^3D_3 - (^2D)\ 4p\ ^3D_2$	
1,5	5103,85	19587,61	$(^2D)\ 4s\ ^3D_2 - (^2D)\ 4p\ ^3D_1$	
5	5102,86	19591,41	$(^2D)\ 4s\ ^3D_2 - (^2D)\ 4p\ ^3D_2$	
3	5099,103	19605,84	$(^2D)\ 4s\ ^3D_1 - (^2D)\ 4p\ ^3D_1$	
00	5098,2	19609,3	$(^2D)\ 4s\ ^3D_1 - (^2D)\ 4p\ ^3D_2$	
6	5078,172	19686,65	$(^2D)\ 4s\ ^3D_3 - (^2D)\ 4p\ ^3D_3$	
1	5068,04	19726,01	$(^2D)\ 4s\ ^3D_2 - (^2D)\ 4p\ ^3D_3$	
1,5	4921,92	20311,62	$(^2D)\ 4s\ ^3D_2 - (^2D)\ 4p\ ^3F_2$	
7	4917,65	20329,26	$(^2D)\ 4s\ ^3D_1 - (^2D)\ 4p\ ^3F_2$	
1	4914,16	20343,69	$(^2D)\ 4s\ ^3D_3 - (^2D)\ 4p\ ^3F_3$	
9	4904,661	20383,09	$(^2D)\ 4s\ ^3D_2 - (^2D)\ 4p\ ^3F_3$	
11	4896,677	20416,33	$(^2D)\ 4s\ ^3D_3 - (^2D)\ 4p\ ^3F_4$	
14	4819,453	20743,45	$(^4S)\ 4s\ ^5S_2 - (^4S)\ 4p\ ^5P_1$	Wellenlängen und Deutung nach Paschen
18	4810,048	20784,00	$(^4S)\ 4s\ ^5S_2 - (^4S)\ 4p\ ^5P_2$	
20	4794,545	20851,21	$(^4S)\ 4s\ ^5S_2 - (^4S)\ 4p\ ^5P_3$	
1	4721,41	21174,20	$(^2D)\ 4p\ ^3P_2 - (^2D)\ 4d\ ^3G_{543}$	
2	4585,003	21804,15	$(^4S)\ 4p\ ^3P_{2,0} - (^4S)\ 4d\ ^3D_{2,1}$ (?)	Feinstrukturen noch nicht mit dem Stufengitter geprüft
4	4584,226	21807,85	$(^4S)\ 4p\ ^3P_2 - (^4S)\ 4d\ ^3D_3$ (?)	
0	4582,39	21816,58	$(^4S)\ 4p\ ^3P_1 - (^4S)\ 4d\ ^3D_{2,1}$ (?)	
8	4572,20	21865,19	$(^4S)\ 4p\ ^3P_{2,0} - (^4S)\ 5s\ ^3S_1$	Geprüft mit dem Stufengitter, daß es sich um zwei Linien handelt. $4p\ ^3P_0 - 5s\ ^3S_1$ ist diffus und nicht genau meßbar
5	4569,545	21877,91	$(^4S)\ 4p\ ^3P_1 - (^4S)\ 5s\ ^3S_1$	
12	4343,654	23015,64	$(^2D)\ 4s\ ^3D_3 - (^2D)\ 4p\ ^3P_2$	
4	4336,229	23055,06	$(^2D)\ 4s\ ^3D_2 - (^2D)\ 4p\ ^3P_2$	
0	4332,80	23073,30	$(^2D)\ 4s\ ^3D_1 - (^2D)\ 4p\ ^3P_2$	
10	4307,461	23209,03	$(^2D)\ 4s\ ^3D_2 - (^2D)\ 4p\ ^3P_1$	
5	4304,080	23227,26	$(^2D)\ 4s\ ^3D_1 - (^2D)\ 4p\ ^3P_1$	
7	4291,733	23294,09	$(^2D)\ 4s\ ^3D_1 - (^2D)\ 4p\ ^3P_0$	
12	4253,388	23504,06	$(^4S)\ 4p\ ^5P_3 - (^4S)\ 5s\ ^5S_2$	Wellenlängen und Deutung nach Paschen
10	4241,242	23571,38	$(^4S)\ 4p\ ^5P_2 - (^4S)\ 5s\ ^5S_2$	
7	4233,952	23611,96	$(^4S)\ 4p\ ^5P_1 - (^4S)\ 5s\ ^5S_2$	
1	4205,16	23773,64	$(^2D)\ 4p\ ^3F_4 - (^2D)\ 4d\ ^3G_{543}$	
0	4192,24	23846,90	$(^2D)\ 4p\ ^3F_3 - (^2D)\ 4d\ ^3G_{543}$	
3	4079,819	24504,00	$(^2D)\ 4p\ ^3D_3 - (^2D)\ 4d\ ^3G_{543}$	
0,5	4057,44	24639,15	$(^2D)\ 4p\ ^3D_2 - (^2D)\ 4d\ ^3G_{543}$	
3	4036,49	24767,02	$(^2D)\ 4p\ ^3P_0 - (^2D)\ 4d\ ^3D_1$	
2	4025,63	24833,84	$(^2D)\ 4p\ ^3P_1 - (^2D)\ 4d\ ^3D_1$	
5	4020,054	24868,29	$(^2D)\ 4p\ ^3P_1 - (^2D)\ 4d\ ^3D_2$	
1	3995,18	25023,11	$(^2D)\ 4p\ ^3P_2 - (^2D)\ 4d\ ^3D_2$	
5,5	3990,139	25054,72	$(^2D)\ 4p\ ^3P_2 - (^2D)\ 4d\ ^3D_3$	

I	λ (in Luft)	ν	Termkombinationen	
1	3928,65	25446,86	$(^2D)\,4p\,^3F_3 - (^2D)\,4d\,^3F_2$	
1	3927,80	25452,36	$(^2D)\,4p\,^3F_4 - (^2D)\,4d\,^3F_3$	
2	3917,558	25518,91	$(^2D)\,4p\,^3F_2 - (^2D)\,4d\,^3F_2$	
3	3916,667	25524,71	$(^2D)\,4p\,^3F_3 - (^2D)\,4d\,^3F_3$	
5	3913,911	25542,68	$(^2D)\,4p\,^3F_4 - (^2D)\,4d\,^3F_4$	
0	3905,66	25596,64	$(^2D)\,4p\,^3F_2 - (^2D)\,4d\,^3F_3$	Wellenlänge nach Blochs
1,5	3902,88	25614,88	$(^2D)\,4p\,^3F_3 - (^2D)\,4d\,^3F_4$	
1	3861,372	25890,21	$(^4S)\,4p\,^5P_3 - (^4S)\,4d\,^5D_2$	
2	3860,984	25892,77	$(^4S)\,4p\,^5P_3 - (^4S)\,4d\,^5D_3$	
6	3860,833	25893,88	$(^4S)\,4p\,^5P_2 - (^4S)\,4d\,^5D_4$	
1	3851,653	25955,53	$(^4S)\,4p\,^5P_2 - (^4S)\,4d\,^5D_1$	
4	3851,373	25957,42	$(^4S)\,4p\,^5P_2 - (^4S)\,4d\,^5D_2$	Wellenlängen und Deutung nach Paschen
5	3850,988	25960,02	$(^4S)\,4p\,^5P_2 - (^4S)\,4d\,^5D_3$	
1	3845,798	25995,04	$(^4S)\,4p\,^5P_1 - (^4S)\,4d\,^5D_0$	
4	3845,648	25996,06	$(^4S)\,4p\,^5P_1 - (^4S)\,4d\,^5D_1$	
2	3845,361	25998,00	$(^4S)\,4p\,^5P_1 - (^4S)\,4d\,^5D_2$	
00	3829,87	26103,8	$(^2D)\,4p\,^3D_3 - (^2D)\,4d\,^3F_2$	
1	3818,40	26181,5	$(^2D)\,4p\,^3D_3 - (^2D)\,4d\,^3F_3$	
1	3810,05	26238,2	$(^2D)\,4p\,^3D_2 - (^2D)\,4d\,^3F_2$	
3	3809,502	26242,73	$(^2D)\,4p\,^3D_1 - (^2D)\,4d\,^3F_2$	
5	3805,200	26272,40	$(^2D)\,4p\,^3D_3 - (^2D)\,4d\,^3F_4$	
4	3798,828	26316,46	$(^2D)\,4p\,^3D_2 - (^2D)\,4d\,^3F_3$	
3	3774,168	26488,25	$(^2D)\,3d\,^3D_1 - (^2D)\,4p\,^3D_1$	
1	3773,642	26492,10	$(^2D)\,3d\,^3D_1 - (^2D)\,4p\,^3D_2$	
1	3769,048	26524,39	$(^2D)\,3d\,^3D_3 - (^2D)\,4p\,^3D_2$	
1	3768,057	26531,36	$(^2D)\,3d\,^3D_2 - (^2D)\,4p\,^3D_1$	
3,5	3767,491	26535,35	$(^2D)\,3d\,^3D_2 - (^2D)\,4p\,^3D_2$	
4	3749,956	26659,43	$(^2D)\,3d\,^3D_3 - (^2D)\,4p\,^3D_3$	
0,5	3748,440	26670,20	$(^2D)\,3d\,^3D_2 - (^2D)\,4p\,^3D_3$	
1	3673,79	27212,1	$(^2D)\,3d\,^3D_1 - (^2D)\,4p\,^3F_2$	
0,5	3667,99	27255,1	$(^2D)\,3d\,^3D_2 - (^2D)\,4p\,^3F_2$	
0,5	3659,767	27316,39	$(^2D)\,3d\,^3D_3 - (^2D)\,4p\,^3F_3$	
2	3658,33	27327,1	$(^2D)\,3d\,^3D_2 - (^2D)\,4p\,^3F_3$	
2	3650,10	27388,7	$(^2D)\,3d\,^3D_3 - (^2D)\,4p\,^3F_4$	
1	3648,01	27404,4	$(^2D)\,4p\,^3P_0 - (^2D)\,4d\,^3S_1$	
1	3639,15	27471,1	$(^2D)\,4p\,^3P_1 - (^2D)\,4d\,^3S_1$	
1,5	3618,88	27625,0	$(^2D)\,4p\,^3P_2 - (^2D)\,4d\,^3S_1$	
1	3615,07	27654,1	$(^2D)\,4p\,^3F_4 - (^2D)\,4d\,^3D_3$	
0	3613,43	27666,6	$(^2D)\,4p\,^3F_2 - (^2D)\,4d\,^3D_2$	
1	3609,74	27794,9	$(^2D)\,4p\,^3F_3 - (^2D)\,4d\,^3D_2$	
00	3605,62	27726,6	$(^2D)\,4p\,^3F_3 - (^2D)\,4d\,^3D_3$	
0	3604,90	27732,1	$(^2D)\,4p\,^3F_2 - (^2D)\,4d\,^3D_1$	
1	3526,03	28352,4	$(^2D)\,4p\,^3D_3 - (^2D)\,4d\,^3D_2$	
4	3522,131	28383,82	$(^2D)\,4p\,^3D_3 - (^2D)\,4d\,^3D_3$	
3	3513,66	28452,2	$(^2D)\,4p\,^3D_2 - (^2D)\,4d\,^3D_1$	
2	3513,204	28455,94	$(^2D)\,4p\,^3D_1 - (^2D)\,4d\,^3D_1$	
4	3509,400	28486,78	$(^2D)\,4p\,^3D_2 - (^2D)\,4d\,^3D_2$	
1	3508,911	28490,76	$(^2D)\,4p\,^3D_1 - (^2D)\,4d\,^3D_2$	
2	3505,530	28518,23	$(^2D)\,4p\,^3D_2 - (^2D)\,4d\,^3D_3$	
1	3337,5	29954,0	$(^2D)\,3d\,^3D_1 - (^2D)\,4p\,^3P_2$	Koinzidenz mit einer diffusen Linie
4	3333,631	29988,72	$(^2D)\,3d\,^3D_3 - (^2D)\,4p\,^3P_2$	
1	3332,50	29998,9	$(^2D)\,3d\,^3D_2 - (^2D)\,4p\,^3P_2$	
1	3320,06	30111,3	$(^2D)\,3d\,^3D_1 - (^2D)\,4p\,^3P_1$	
8	3315,381	30153,79	$(^2D)\,3d\,^3D_2 - (^2D)\,4p\,^3P_1$	Koinzidenz mit anderen Linien

I	λ (in Luft)	ν	Termkombinationen	
1	3312,70	30178,2	$(^2D)\,3d\,^3D_1 - (^2D)\,4p\,^3P_0$	
1	3215,70	31088,4	$(^2D)\,4p\,^3D_2 - (^2D)\,4d\,^3S_1$	
2	2604,97	38476,7	$(3s)\,(3p)^5\,^3P_2 - (^4S)\,4p\,^3P_2$	Wellenlängen nach L. u. E. Bloch
1	2605,70	38366,0	$(3s)\,(3p)^5\,^3P_2 - (^4S)\,4p\,^3P_1$	Wellenlängen nach L. u. E. Bloch
3	2502,727	39944,38	$(^4S)\,4p\,^5P_3 - (^4S)\,6s\,^5S_2$	
3	2498,518	40011,66	$(^4S)\,4p\,^5P_2 - (^4S)\,6s\,^5S_2$	
2	2495,985	40052,26	$(^4S)\,4p\,^5P_1 - (^4S)\,6s\,^5S_2$	

I	λ (im Vakuum)	ν	Termkombinationen	
3	1079,07	92672,7	$3p\,^3P_1 - (3s)\,(3p)^5\,^3P_2$	Deutung nach Hopfield u. Dieke
4	1075,22	93003,9	$3p\,^3P_0 - (3s)\,(3p)^5\,^3P_1$	Deutung nach Hopfield u. Dieke
3	1071,77	93304,0	$3p\,^3P_1 - (3s)\,(3p)^5\,^3P_1$	Deutung nach Hopfield u. Dieke
5	1071,03	93367,9	$3p\,^3P_2 - (3s)\,(3p)^5\,^3P_2$	Wellenlängen nach Bowen
4	1067,95	93637,4	$3p\,^3P_1 - (3s)\,(3p)^5\,^3P_0$	Wellenlängen nach Bowen
4	1063,77	94005,3	$3p\,^3P_2 - (3s)\,(3p)^5\,^3P_1$	Wellenlängen nach Bowen
2	895,953	111613,0	$3p\,^3P_0 - (^4S)\,4s\,^3S_1$	Wellenlängen und Deutung nach Bowen
3	893,550	111913,1	$3p\,^3P_1 - (^4S)\,4s\,^3S_1$	Wellenlängen und Deutung nach Bowen
3	888,060	112605,0	$3p\,^3P_2 - (^4S)\,4s\,^3S_1$	Wellenlängen und Deutung nach Bowen
3	795,357	125729,7	$3p\,^3P_0 - (^2D)\,4s\,^3D_1$	Wellenlängen nach Bowen
3	793,473	126028,2	$3p\,^3P_1 - (^2D)\,4s\,^3D_1$	Wellenlängen nach Bowen
3	793,345	126048,6	$3p\,^3P_1 - (^2D)\,4s\,^3D_2$	Wellenlängen nach Bowen
4	788,985	126745,1	$3p\,^3P_2 - (^2D)\,4s\,^3D_2$	Wellenlängen nach Bowen
5	788,742	126784,2	$3p\,^3P_2 - (^2D)\,4s\,^3D_3$	Wellenlängen nach Bowen

sind als die der übrigen Linien. Die Verhältnisse der Intensitäten untereinander bleiben immer unter allen Bedingungen dieselben, so daß die Klassifikation der Linien festgestellt ist.

	$(^2D)\,4p\,^3F_4$	$(^2D)\,4p\,^3F_3$	$(^2D)\,4p\,^3F_2$
$(^2D)\,4s\,^3D_3$	4 896,724 (11) 20 416,33	4 914,16 (1) 20 343,69	(4 931,7) (20 271,5)
$(^2D)\,4s\,^3D_2$		4 904,661 (9) 20 383,09	4 921,92 (1,5) 20 311,62
$(^2D)\,4s\,^3D_1$			4 917,65 (7) 20 329,26

Die klassifizierten Cl II-Linien sind in Tabelle 2 gegeben.

4. Termwerte. Wenn wir die Ritz-Sommerfeldsche Formel

$$m\,s\,^5S_2 = \frac{4N_{Cl}}{[m + {}^5s_2 + {}^5\sigma_2\,(m\,s\,^5S_2)]^2},$$

$$N_{Cl}\,(\text{ber.}) = 109\,733{,}6,$$

zugrunde legen, so haben wir $4s\,{}^5S_2 = 84157{,}82$ usw., mit ${}^5s_2 = -1{,}595169$, ${}^5\sigma_2 = -8{,}35157 \cdot 10^{-7}$. Unter der etwas willkürlichen Annahme, daß $\frac{{}^3\sigma_1\,(\mathrm{Cl\,II})}{{}^3\sigma_1\,(\mathrm{O\,I})} = \frac{{}^5\sigma_2\,(\mathrm{Cl\,II})}{{}^5\sigma_2\,(\mathrm{O\,I})}$ ist, haben wir

$$m\,s\,{}^3S_1 = \frac{4\,N_{\mathrm{Cl}}}{[m + {}^3s_1 + {}^3\sigma_1\,(m\,s\,{}^3S_1)]^2},$$

$4s\,{}^3S_1 = 79364{,}00$ usw., mit ${}^3s_1 = -1{,}586620$, ${}^3\sigma_1 = -7{,}7674 \cdot 10^{-7}$.

Die berechneten Termwerte sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Termwerte.

	Termwerte	Termaufspaltungen		Termwerte	Termaufspaltungen
(1) Tiefstliegende Terme und P'-Terme.					
$(3s)^2(3p)^4\,{}^3P_1$	191 969,0		$(3s)(3p)^5\,{}^3P_2$	98602,2	
		— 691,9			— 632,3
$(3s)^2(3p)^4\,{}^3P_1$	191 277,1		$(3s)(3p)^5\,{}^3P_1$	97969,9	
		— 300,1			— 330,2
$(3s)^2(3p)^4\,{}^3P_0$	190 977,0		$(3s)(3p)^5\,{}^3P_0$	97639,7	
(2) ${}^4S$-System.					
$4s\ {}^5S_2$	84 157,82		$3d\ {}^5D_4$	81740,60	
					— 0,97
$5s\ {}^5S_2$	39 802,41		$3d\ {}^5D_3$	81739,68	
					— 2,70
$6s\ {}^5S_2$	23 362,12		$3d\ {}^5D_2$	81736,98	
					— 2,67
$4p\ {}^5P_3$	63 306,53		$3d\ {}^5D_1$	81734,31	
		67,27			— 1,58
$4p\ {}^5P_2$	63 373,80		$3d\ {}^5D_0$	81732,73	
		40,57			
$4p\ {}^5P_1$	63 414,37		$4d\ {}^5D_4$	37412,65	
					1,13
			$4d\ {}^5D_3$	37413,78	
					2,58
			$4d\ {}^5D_2$	37416,36	
					1,93
			$4d\ {}^5D_1$	37418,29	
					1,04
			$4d\ {}^5D_0$	37419,33	
$4s\ {}^3S_1$	79 364,00		$4d\ {}^3D_3$	38396,74(?)	
					3,70
$5s\ {}^3S_1$	38 339,23		$4d\ {}^3D_{2,1}$	38400,44(?)	
$4p\ {}^3P_2$	60 204,59				
		12,55			
$4p\ {}^3P_1$	60 217,14				
		— 11,66			
$4p\ {}^3P_0$	60 205,48				
(3) ${}^3D$-System.					
$4s\ {}^3D_3$	65 187,3				
		39,42			
$4s\ {}^3D_2$	65 226,7				
		18,25			
$4s\ {}^3D_1$	65 244,9				
$4p\ {}^3F_4$	44 771,2		$3d\ {}^3D$	72160,1	
		72,7			10,9
$4p\ {}^3F_3$	44 843,9		$3d\ {}^3D$	72171,0	
		71,9			— 43,2
$4p\ {}^3F_2$	44 915,8		$3d\ {}^3D$	72127,8	
$4p\ {}^3D_3$	45 500,6		$4d\ {}^3G_{543}$	20996,4	
		135,1			
$4p\ {}^3D_2$	45 635,7		$4d\ {}^3F_4$	19228,3	
		3,9			90,9
$4p\ {}^3D_1$	45 639 6		$4d\ {}^2F_3$	19319,2	
					77,8
$4p\ {}^3P_2$	42 171,7		$4d\ {}^3F_2$	19397,0	
		— 154,00			
$4p\ {}^3P_1$	42 017,7		$4d\ {}^3D_3$	17116,9	
		— 66,83			31,9
$4p\ {}^3P_0$	41 950,9		$4d\ {}^3D_2$	17148,8	
					34,8
			$4d\ {}^3D_1$	17183,6	
			$4d\ {}^3S_1$	14546,7	

Als Folge von $3p\,^3P_2 = 191969{,}0$ ergibt sich die Ionisierungsspannung von Cl II $= 1{,}2345 \cdot 191969{,}0 \cdot 10^{-4} = 23{,}70$ Volt.

5. Unklassifizierte Multipletts und Singulettlinien. Die folgenden Multipletts sind stets charakteristisch für Cl II, doch lassen sie keine Deutung zu:

I	λ	ν	I	λ	ν
2	4781,78	20 906,89	3	4276,500	23 377,05
8	4781,285	20 909,05	2	4370,608	23 442,50
1	4778,90	20 919,49	1	4261,276	23 460,58
0	4771,62	20 951,41			
2	4771,04	20 953,95			
5	4768,62	20 964,58			

Die folgenden Linien ändern ihre Intensitäten gegen die in der Nähe liegenden Linien, können also als Singulettlinien gezählt werden:

λ (I):	6094,723 (3),	5392,116 (7),	4497,290 (1),	4489,999 (2),
ν:	16403,10	18540,45	22229,39	22265,50
	4372,948 (8),	4309,051 (4),	4259,548 (2) (?),	4157,847 (4),
	22861,46	23200,25	23470,10	24044.15
	4147,089 (4),	4132,545 (6),	3868,600 (5)	3827,602 (5),
	24106,53	24191,36	25841,84	26118,63
	3820,201 (4)			
	26169,24.			

Wir hoffen später über diese Linien weiteres berichten zu können.

Tokio, Institute of Physical and Chemical Research, im Februar 1931.

Über die Berechnung der Dissoziationswärmen aus der elektrolytischen Leitfähigkeit*.

Von **Johannes Zirkler** in Berlin.

(Eingegangen am 27. März 1931.)

Auch für starke Elektrolyte lassen sich die Dissoziationswärmen aus der Temperaturabhängigkeit des chemischen Gleichgewichtes berechnen, wenn man für dieselben den Begriff des „wahren Dissoziationsgrades" nach Nernst einführt. Zur Durchführung dieser Methode wurden die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit folgender Elektrolyte zwischen 0 und 26° im Konzentrationsbereich 0,1 bis 0,001 n mit äußerster Präzision bestimmt: KJ, KBr, KCl, KNO_3, $AgNO_3$, $TlNO_3$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $MgSO_4$. Die erhaltenen Werte für die Dissoziations- und Verdünnungswärmen rechtfertigen mindestens qualitativ Nernsts Gedankengänge, wenn man in Betracht zieht, daß derzeit keine individuell-spezifische, sondern lediglich eine generelle Abschätzung des Debyeeffektes der elektrolytischen Leitfähigkeit möglich ist.

In all den Fällen, die die Anwendung der Grundgesetze Arrhenius' für Leitfähigkeit wie osmotischen Druck gestatten, hat man im Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit ein sicheres Mittel zur Errechnung der Dissoziationswärmen: es ist lediglich der Dissoziationsgrad α und Assoziationsgrad $1 - \alpha$ für zwei Temperaturen aus der Leitfähigkeit, bzw. für 0 und 100° auch aus den Gefrierdepressionen sowie Siedepunktserhöhungen zu bestimmen, und es liefert dann die Temperaturabhängigkeit des chemischen Gleichgewichtes die Dissoziationswärme Q nach der integrierten Formel:

$$\ln \frac{\alpha_1^2 (1 - \alpha_2)}{\alpha_2^2 (1 - \alpha_1)} = \frac{Q}{R} \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right\}.$$

Bei den schwachen Elektrolyten führt bekanntlich das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz: $\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot c = K$ zu einer glänzenden Bestätigung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung, angewendet auf die Vereinigung zweier Ionen zum Molekül. Anders bei den starken Elektrolyten: die unter dem Begriff der Anomalie der starken Elektrolyte zusammengefaßten auffallenden Abweichungen von den Gasgesetzen haben Debye und Hückel zu der Theorie der vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte veranlaßt.

---

* Gekürzte Berliner Dissertation vom Jahre 1930.

Die Abweichungen von dem Gesetz der chemischen Massenwirkung werden von ihnen auf die elektrostatische Wechselwirkung der Ionen zurückgeführt. Während aber diese Autoren die elektrische Arbeit, die zur Trennung sämtlicher Ionen auf unendliche Entfernung nötig ist, rein theoretisch zu berechnen suchen, bestimmt Nernst diesen Debyeeffekt empirisch und damit ungleich genauer, indem er die Verdünnungswärme eines fast völlig dissoziierten Elektrolyten mißt. Als Modell dient ihm LiCl, dessen Isotherme der Verdünnungswärme bei 18° und von einer Konzentration von 0,1 n abwärts der abgeänderten Debye-Bjerrumschen Formel $W_\infty = 320\sqrt{c}$ gehorcht*. Aus dem Temperaturkoeffizienten der Verdünnungswärme anderer Salze klärt er den Gang der Verdünnungswärme dahin, daß die nach den Debyeschen Anschauungen nicht zu erwartenden negativen Verdünnungswärmen auf Dissoziationswärmen zurückzuführen sind**. Nernst kommt auf Grund seiner experimentellen Erfahrungen zu dem Ergebnis, daß die starken Elektrolyte bereits bei einer Konzentration von 0,1 n merklich assoziiert sind; den Grad der Assoziation berechnet er aus der Verdünnungswärme von LiCl und dem Temperaturkoeffizienten der Verdünnungswärme der untersuchten Salze. Assoziationsgrade ähnlicher Größenordnung findet er aus der Leitfähigkeit (und zwar für 18°); es ist nämlich in Betracht zu ziehen, daß Leitfähigkeit wie osmotischer Druck infolge der elektrostatischen Wechselwirkung der Ionen nur scheinbare Werte liefern können, die, um die klassischen Grundgesetze Arrhenius' richtig anzuwenden, einer Korrektur bedürfen. Kennt man den Grad der Assoziation eines Elektrolyten aus den Verdünnungswärmen, so hat man nach Nernst*** denselben zu seinem Dissoziationsgrad a^1 im Sinne Arrhenius' zu addieren, um die Leitfähigkeit von der Assoziation zu befreien, die einen Abfall bedingt. Die Differenz der so erhaltenen Zahl gegen Eins liefert den Debyeeffekt der elektrolytischen Leitfähigkeit. Man erhält also den wahren Dissoziationsgrad, indem man zum Dissoziationsgrad a^1 im Sinne Arrhenius' diesen vorläufig für Elektrolyte gleicher Ionenbeweglichkeit als gleich angenommenen Debyeeffekt addiert, oder von der auf den Debyeeffekt reduzierten Leitfähigkeit den Dissoziationsgrad der älteren Auffassung subtrahiert. Auch die aus den Gefrierdepressionen sich ergebenden scheinbaren Assoziationsgrade sind um den Debyeeffekt zu verringern, der hier zu 0,184 geschätzt wird, so daß sich bei sinngemäßer

* Siehe W. Nernst, ZS. f. Elektrochem. **33**, 428, 1927.
** Siehe S. M. Naudé, ZS. f. phys. Chem. **135**, 231, 1928.
*** W. Nernst, Berl. Ber. 1928, S. 4.

Anwendung dieser Korrekturen die Gültigkeit der Grundgesetze Arrhenius' für Leitfähigkeit wie osmotischen Druck herausstellt.

Da die Verdünnungswärmen Naudés in dem Temperaturbereich von 0 bis 26° gemessen wurden, war es bei vorliegender Aufgabe, welche die Errechnung der Assoziationsgrade nach der Nernstschen Methode aus der Leitfähigkeit und den Vergleich jener Größen mit denen sich aus dem Temperaturkoeffizienten der Verdünnungswärmen ergebenden bedingt, das Gegebene, den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit ebenfalls für dieses Intervall zu bestimmen. Derselbe ist für die hier interessierenden Elektrolyte nicht linearer Natur, zu seiner Berechnung mußte daher die quadratische Formel Kohlrauschs* benutzt werden.

Die Widerstandskapazität fällt heraus, so daß die Anwendung der Kohlrauschschen Gleichungen Beobachtung der Widerstände bei drei Temperaturpunkten erfordert, die zur Erlangung der vorteilhaftesten Genauigkeit in fast gleichem Abstande gewählt wurden; die Widerstände sind daher direkt bei 0, dicht bei 13 und 26° gemessen, für jedes der beiden letzten Intervalle aus je mindestens zehn Messungen mittels der Methode der kleinsten Quadrate** der in der Mitte dieser zehn Messungen liegende Widerstand linear errechnet und folgende Temperaturkoeffizienten, ausgedrückt in Bruchteilen der Leitfähigkeit bei 13°, bestimmt worden; die Werte dürften auf ungefähr 1 ‰ genau sein.

Konzentration	KJ	KBr	KCl	KNO_3	$AgNO_3$	$TlNO_3$
0,1 n	74,8	70,9	81,4	71,3	94,9	$77{,}5 \cdot 10^{-6}$
	225,8	226,3	229,6	226,6	232,9	$227{,}6 \cdot 10^{-4}$
0,01 n	79,9	88,1	95,1	88,0	70,9	$81{,}9 \cdot 10^{-6}$
	230,4	230,6	233,6	228,5	232,2	$227{,}0 \cdot 10^{-4}$
0,001 n	93,1	72,6	84,6	81,3	97,1	$70{,}1 \cdot 10^{-6}$
	231,2	231,3	233,0	228,5	235,8	$223{,}4 \cdot 10^{-4}$

Konzentration	$CuSO_4$	$ZnSO_4$	$MgSO_4$
0,1 n	111,7	35,9	$73{,}4 \cdot 10^{-6}$
	224,5	240,4	$244{,}7 \cdot 10^{-4}$
0,01 n	47,9	79,1	$66{,}6 \cdot 10^{-6}$
	243,6	247,1	$248{,}3 \cdot 10^{-4}$
0,001 n	114,5	109,7	$124{,}0 \cdot 10^{-6}$
	253,5	252,7	$254{,}1 \cdot 10^{-4}$

* K. W. F. Kohlrausch u. L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Aufl., S. 123.

** Siehe W. Jaeger, Elektr. Meßtechnik 1917, S. 344.

Um zur Errechnung der Dissoziationswärmen den zweiten Hauptsatz anwenden zu können, braucht man die Assoziationsgrade für mehrere verschiedene Temperaturen; dieselben sind in folgendem für Elektrolyte gleicher Ionenbeweglichkeit nach der Nernstschen Methode aus der Leitfähigkeit berechnet, einem Verfahren, das die Kenntnis eines Assoziationsgrades voraussetzt. Nernst geht ja davon aus, daß die beobachtete Leitfähigkeit außer durch die Konzentration und Assoziation noch durch die elektrostatische Wechselwirkung der Ionen herabgesetzt wird und daß letzterer Einfluß bei Ionen gleichen Radius immer derselbe sein wird*. Die beobachtete Leitfähigkeit, wie sie durch den Assoziationsgrad nach Arrhenius dargestellt wird, ist also zunächst vom Einfluß der Assoziation zu befreien, um den Debyeeffekt der elektrolytischen Leitfähigkeit schätzen zu können. Zugrunde gelegt werden für die folgenden Rechnungen Versuche Naudés, die zum Gegenstand die Festlegung der Assoziationsgrade aus der Verdünnungswärme von LiCl und dem Temperaturkoeffizienten der Verdünnungswärme von KCl und KNO_3 haben**.

Nach dem Nernstschen Verfahren der sukzessiven Annäherung errechne ich als Mittel zweier Wertepaare aus Naudés Messungen (l. c., Tabelle 9):

a) Für KCl.

Temperatur t	Assoziationsgrad $1-\alpha$
12,23°	0,0649
17,78	0,0607

Die mittlere Dissoziationswärme Q zwischen diesen beiden Temperaturen: 2249 cal.

b) Für KNO_3.

Temperatur t	Assoziationsgrad $1-\alpha$
11,41°	0,1541
18,06	0,1394

Die mittlere Dissoziationswärme Q zwischen diesen beiden Temperaturen: 3329 cal.

Die Werte für KCl sowohl wie für KNO_3 gelten für die Konzentration 0,333 n. Durch Einsetzen in das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz:

* Siehe W. Nernst, ZS. f. phys. Chem. **135**, 238, 1928.
** S. M. Naudé, ebenda **135**, 231, 1928.

$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot c = K$ ergeben sich die Dissoziationskonstanten K, deren Kenntnis wiederum die Festlegung der Assoziationsgrade für andere Konzentrationen ermöglicht.

Unter der Annahme fernerhin, daß in einem nicht zu großen Temperaturintervall die Dissoziationswärmen sich nicht merklich ändern, lassen sich aus den von den Verdünnungswärmen abgeleiteten Assoziationsgraden und Dissoziationswärmen mittels der Reaktionsisochore die Grade der Assoziation auch für andere Temperaturen bestimmen; die Gesamtergebnisse finden sich in den beiden folgenden Tabellen:

KCl.

Temperatur t	$c = 0{,}333$ n, $1-\alpha$	$c = 0{,}1$ n, $1-\alpha$	Dissoziationskonstante K
0,00°	0,0759	0,0255	3,7466
12,23	0,0649	0,021	4,49
17,78	0,0607	0,020	4,84
25,0	0,0559	0,019	5,3098

KNO_3.

Temperatur t	$c = 0{,}333$ n, $1-\alpha$	$c = 0{,}1$ n, $1-\alpha$	Dissoziationskonstante K
0,00°	0,1837	0,0715	1,2079
11,41	0,1541	0,0575	1,5463
18,06	0,1394	0,051	1,7692
25,0	0,1257	0,0451	2,0249

Wir können nunmehr versuchen, die Assoziationsgrade von binären starken Elektrolyten gleicher Ionenbeweglichkeit für verschiedene Temperaturen nach der Nernstschen Methode zu bestimmen; wir wollen von den eben abgeleiteten Werten für KNO_3 ausgehen und können zugleich prüfen, in welcher Hinsicht der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit übereinstimmende Grade der Assoziation für KCl ergibt. Die zunächst verzeichneten scheinbaren Dissoziationsgrade $= \alpha^1$ nach Arrhenius sind wie immer in dieser Abhandlung nach Nernsts Kunstgriff durch den Quotienten $\frac{\Lambda}{\Lambda\, 0{,}001\text{ n}}$ gebildet worden*.

* Siehe ZS. f. phys. Chem. **135**, 244, 1928.

0,1 n.

Temperatur t	K J	K Br	K Cl	KNO_3	$AgNO_3$	$TlNO_3$
0,00°	0,8964	0,8926	0,8859	0,8493	0,8386	0,8053
11,41	0,8921	0,8855	0,8818	0,8487	0,8352	0,8094
18,0	0,8889	0,8829	0,8798	0,8475	0,8337	0,8116
25,0	0,8849	0,8805	0,8787	0,846	0,8323	0,8138

Zu den Werten von KNO_3 addiert man die zugehörigen Assoziationsgrade dieses Elektrolyten und erhält die 1-Debyeeffekte der verschiedenen Temperaturen; durch Subtraktion der scheinbaren Dissoziationsgrade der anderen Elektrolyte ergeben sich folgende wahren Grade der Assoziation:

	K J	K Br	K Cl	KNO_3	$AgNO_3$	$TlNO_3$
$t = 0{,}0°$, $0{,}9208 - \alpha^1$	0,0244	0,0282	0,0349	0,0715	0,0822	0,1155
$t = 11{,}41°$, $0{,}9062 - \alpha^1$	0,0141	0,0207	0,0244	0,0575	0,071	0,0968
$t = 18{,}0°$, $0{,}8985 - \alpha^1$	0,0096	0,0156	0,0187	0,051	0,0648	0,0869
$t = 25{,}0°$, $0{,}8911 - \alpha^1$	0,0062	0,0106	0,0124	0,0451	0,0588	0,0773

Mit der Reaktionsisochore erhält man durch Einsetzen dieser wahren Assoziationsgrade und der sich zugleich ergebenden wahren Dissoziationsgrade die mittleren *Dissoziationswärmen* Q:

Temperatur t	K J	K Br	K Cl	KNO_3	$AgNO_3$	$TlNO_3$
0,00 — 18,00°	8 437	5413	5 759	3343	2412	3050 cal
11,41 — 18,00	9 811	7310	6 924	3334	2608	3234 „
18,00 — 25,00	10 921	9752	10 418	3328	2704	3393 „

ferner nach der Formel:

$$U = -Q(1-\alpha) + 320\,\alpha\sqrt{c\cdot\alpha}$$

folgende *Verdünnungswärmen* U:

Temperatur t	K J	K Br	K Cl	KNO_3	$AgNO_3$	$TlNO_3$
0,00°	− 152,23	− 99,33	− 148,22	− 189,23	− 149,33	− 305,98 cal
11,41	− 55,6	− 69,41	− 87,49	− 114,37	− 109,51	− 240,53 „
18,00	+ 18,74	+ 14,39	− 9,31	− 76,95	− 64,78	− 176,75 „
25,00	+ 50,08	+ 13,64	− 12,48	− 39,14	− 50,45	− 156,89 „

Während sich für 0,1 n KCl bei 18° aus Naudés Messungen die Verdünnungswärme $U = +53{,}19$ cal ergibt, lautet der entsprechende Wert, abgeleitet aus dem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit: $U = -9{,}31$ cal.

Ferner weisen die Dissoziationswärmen der Elektrolyte KJ, KBr und KCl Diskrepanz auf, bei $AgNO_3$ und $TlNO_3$ kann gute Übereinstimmung festgestellt werden.

Die Verdünnungswärmen U bestätigen zunächst qualitativ die Nernstsche Theorie, indem sie die Tendenz hervortreten lassen, daß mit zunehmender Assoziation bei Verdünnung auf Unendlich die Abkühlung größer wird; KCl und KBr aber fallen in der vertikalen Reihenfolge bei 18° heraus; in der horizontalen Folge wiederum KJ bei 0°, außerdem $AgNO_3$; dies darf bei letzterem Elektrolyten nicht verwundern, da seine Ionenbeweglichkeiten: $Ag = 54{,}3$, $NO_3 = 61{,}7$ bereits verschieden sind. Schließlich ist nicht außer acht zu lassen, daß nach Naudé (siehe l. c. S. 229) der Temperaturkoeffizient des Koeffizienten 320 oberhalb 18° schneller als acht Einheiten pro Grad zunimmt, so daß U_{25} auf Konto dessen eventuell zu korrigieren ist.

Für die schwächer assoziierten Elektrolyte scheint das Nernstsche Verfahren keine quantitativen Resultate mehr zu liefern; es kann dies aber darin begründet sein, daß die Bildung des scheinbaren Dissoziationsgrades aus $\frac{\Lambda}{\Lambda\, 0{,}001}$ bei der Festlegung der geringeren Assoziationen sich bereits als Annäherungsverfahren auswirkt.

Die bisher gewonnenen Erfahrungen lassen es als nicht gegeben darstellen, das Nernstsche Verfahren auch für die Konzentration 0,01 n bei den Elektrolyten KJ, KBr und KCl anzuwenden.

Scheinbare Dissoziationsgrade α^1 für 0,01 n

Temperatur t	KNO_3	$AgNO_3$	$TlNO_3$
18,00°	0,9558	0,9528	0,9495
0,00	0,9572	0,9552	0,9442

Nach dem Massenwirkungsgesetz beträgt die Assoziation für 0,01 n KNO_3 bei 18° 0,006, bei 0° 0,009. Die 1-Debyeeffekte:

$t = 18^0$ . . . . . $0{,}9558 + 0{,}006 = 0{,}9618$
$t = 0{,}0^0$ . . . . . $0{,}9572 + 0{,}009 = 0{,}9662$

Man beachte die Umkehrung des Vorzeichens von U bei $AgNO_3$: da für 0° aus thermodynamischen Gründen eine größere Assoziation als bei 18° zu erwarten ist, muß demzufolge auch die Abkühlung bei unendlicher Verdünnung größer sein; $TlNO_3$ weist in dem Gang seiner U-Werte denselben Richtungssinn auf, so daß auch hier eine qualitative Bestätigung der Nernstschen Ideen vorliegt.

0,01 n.

	KNO_3	$AgNO_3$	$TlNO_3$
18,00°, 0,9618 — α^1	0,006	0,009	0,0123
0,00°, 0,9662 — α^1	0,009	0,011	0,022
Dissoziationswärme Q	3605 (3329)	1793	5267 cal
Verdünnungswärme U_{18}	+ 11,74	+ 15,43	− 33,38 „
„ U_0	− 12,6	− 2,41	− 98,86 „

Die Dissoziationswärmen weichen allerdings mäßig von denen ab, die bei der Konzentration 0,1 n bestimmt wurden:

$AgNO_3$	$TlNO_3$
2412	3050 cal

Bestimmt man die Dissoziationskonstanten der Elektrolyte $AgNO_3$ und $TlNO_3$ aus den für die Konzentration 0,1 n gewonnenen wahren Assoziationsgraden bei 18 und 0°, so kann man weiter feststellen, welche Werte sich nach dem Massenwirkungsgesetz für 0,01 n bei diesen Temperaturen ergeben sollten:

$AgNO_3$.

Temperatur t	Dissoziationskonstante K	$1 - \alpha$ 0,01 n
18,00°	1,3497	0,006
0,00	1,0248	0,010

$TlNO_3$.

Temperatur t	Dissoziationskonstante K	$1 - \alpha$ 0,01 n
18,00°	0,9594	0,010
0,00	0,6774	0,015

Wenn der Vergleich der Assoziationsgrade keine völlige Übereinstimmung ergibt, so dürfte auch hier wieder bei der Festlegung der an sich geringen Assoziationen die Formulierung des scheinbaren Dissoziationsgrades aus $\frac{\Lambda\, 0{,}01}{\Lambda\, 0{,}001}$ keine streng quantitative Erfassung der elektrostatischen Wechselwirkung der Ionen in ihrem Einfluß auf die Leitfähigkeit zulassen.

Für die Konzentration 0,5 n betragen bei 18° die scheinbaren Dissoziationsgrade:

KNO_3	$AgNO_3$
0,722	0,685

Die Assoziation für KNO_3 nach dem Massenwirkungsgesetz 0,187; der 1-Debyeeffekt $0{,}722 + 0{,}187 = 0{,}909$; der Assoziationsgrad für $AgNO_3$: $0{,}909 - 0{,}685 = 0{,}224$; derselbe Wert errechnet sich mit der Dissoziationskonstante von $AgNO_3$ aus dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz.

Von dem Gedanken ausgehend, daß bei einer Konzentration und Temperatur, die aus thermodynamischen Gründen keine Assoziation mehr erwarten läßt, der Unterschied im prozentualen Abfall der Leitfähigkeiten fast verschwinden muß, hielt ich vorliegendes Material von Walden und Ulich* zur Prüfung dieser Frage für geeignet. Es beträgt nämlich der prozentuale Abfall der Äquivalentleitfähigkeit zwischen 0,001 n und 0,01 n bei 100°:

KCl	KNO_3	$CsNO_3$
5,04	5,3	5,4 %

Was $CsNO_3$ anlangt, so dürfte es nach den Erfahrungen aus den Gefrierpunkten für 0,1 n in der Assoziation zwischen KNO_3 und $TlNO_3$ stehen. Wenn der Unterschied im prozentualen Abfall nicht, wie eigentlich zu erwarten, gleich ist, so darf man nicht vergessen, daß die Meßgenauigkeit bei 100° infolge Konzentrationsänderungen durch Verdunsten bereits auf Schwierigkeiten stößt: Walden gibt für $CsNO_3$ die Genauigkeit zu etwa 0,4%, für KCl und KNO_3 zu etwa 0,2% an.

Zum Schluß sei auf eine interessante Analogie hingewiesen, die sich ergibt, wenn man die Temperaturkoeffizienten nach ihrem Abfall zwischen der Konzentration 0,001 und 0,1 n ordnet:

$CuSO_4$	$ZnSO_4$	$MgSO_4$	KJ	KBr	KCl	$AgNO_3$	KNO_3	$TlNO_3$
253,5	252,7	254,1	231,2	231,3	233,0	235,8	228,5	$223{,}4 \cdot 10^{-4}$
224,5	240,4	244,7	225,8	226,3	229,6	232,9	226,6	$227{,}6 \cdot 10^{-4}$
− 29,0	− 12,3	− 9,4	− 5,4	− 5,0	− 3,4	− 2,9	− 1,9	+ 4,2

Der Abfall zeigt dieselbe Reihenfolge, die Nernst der Größenordnung der Assoziation zufolge bietet. (Ausgenommen $AgNO_3$ mit seiner bereits verschiedenen Ionenbeweglichkeit.)

Nimmt man an, daß der abnorm hohe Abfall bei $CuSO_4$ auf Hydratation (eventuell Hydrolyse) zurückzuführen ist, so kann die Umkehrung des Vorzeichens bei $TlNO_3$ nur bedeuten, daß ein der Hydratation entgegengesetztes Moment vorliegt, eben die Assoziation. Es ist nämlich

* Siehe ZS. f. phys. Chem. **106**, 49, 1923.

das Ion, das sich mit einer Wasserhülle umgibt, so daß mit fortschreitender Assoziation die Hydratation abnimmt.

Auch folgende Temperaturkoeffizienten Arrhenius'*, die zwar in dem Temperaturgebiet zwischen 18 und 52° allerdings linear gemessen wurden, weisen denselben Sinn des Abfalles auf:

	HCl	KJ	KCl	KNO_3
0,001 n	163	231	233	$222 \cdot 10^{-4}$
0,1 n	153	221	228	$220 \cdot 10^{-4}$
	— 10	— 10	— 5	— 2

Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich aus der Stellung des Abfalles des Temperaturkoeffizienten orientierende Rückschlüsse auf die Größenordnung des Grades der Assoziation eines Elektrolyten entnehmen lassen; so rangiert z. B. HCl in obiger Tabelle wie KJ, wäre also demzufolge sehr schwach assoziiert; es entspricht dies durchaus den Erfahrungen aus den Verdünnungswärmen: ihnen zufolge gehorcht HCl angenähert der Debye-Hückelschen Theorie**.

Zusammenfassung. Die nach der Nernstschen Methode aus dem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit berechneten Dissoziationswärmen zeigen bei den Elektrolyten $AgNO_3$ und $TlNO_3$ eine befriedigende Übereinstimmung, wenn sie aus den wahren Dissoziationsgraden und Assoziationsgraden für mehrere verschiedene Temperaturen und Konzentrationen bestimmt wurden.

Die für KCl aus der Leitfähigkeit festgelegten Assoziationsgrade für 18 und 11,41° weichen zwar nur wenig von denen ab, die auf völlig verschiedenem Wege aus den Verdünnungswärmen abgeleitet wurden, doch wirken sich bei den geringeren Assoziationen diese Abweichungen bereits stärker bei der Festsetzung der Dissoziationswärmen aus, die denn auch bei KJ, KBr und KCl divergieren.

Für 0° liegen weder für KCl, noch für KNO_3 genügend sichere Messungen der Verdünnungswärmen vor; in der Annahme, daß die Dissoziationswärmen keinen besonders hohen Temperaturkoeffizienten aufweisen, wurden für beide Elektrolyte aus den bekannten Dissoziationswärmen und Assoziationsgraden eines anderen Temperaturintervalls mittels der Reaktionsisochore die Assoziationsgrade berechnet; der so für KCl erhaltene Wert divergiert empfindlicher von demjenigen, den Nernsts

* Sv. Arrhenius, ZS. f. phys. Chem. **4**, 99, 1889.
** Siehe S. M. Naudé, ebenda **135**, 222, 1928.

Methode aus der Leitfähigkeit aufstellt. Immerhin aber liefert der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit für 0° dieselbe Reihenfolge der Assoziationsgrade, die sich nach Nernst aus den Gefrierdepressionen unter Berücksichtigung der elektrostatischen Wechselwirkung der Ionen ergibt.

Wenn dieser letztere Effekt in seinem Einfluß auf die elektrolytische Leitfähigkeit derzeit nur angenähert geschätzt werden kann, so darf eben nicht außer acht gelassen werden, daß die Leitfähigkeit keine thermodynamische Größe ist: in den aus ihr abgeleiteten Debyeeffekt gehen auch noch andere Faktoren, wie Ionenreibung, Ionenbeweglichkeit mit ein, deren Abgrenzung derzeit nicht möglich ist.

Bei dem Versuch einer strengeren quantitativen Erfassung wäre auch zu berücksichtigen, daß dieser Debyeeffekt bei verschiedenem Assoziationsgrade offenbar nicht derselbe sein kann; es müßten jedoch zu einem Versuch in dieser Richtung weitere Erfahrungen aus den Verdünnungswärmen vorliegen.

Die aus dem Temperaturkoeffizienten der elektrolytischen Leitfähigkeit mit den Dissoziationswärmen und Assoziationsgraden berechneten Verdünnungswärmen zeigen deutlich besonders am Umkehren des Vorzeichens, daß mit größerer Assoziation bei Verdünnung auf Unendlich die Abkühlung zunimmt, so daß die Nernstsche Theorie, die Grundgesetze Arrhenius' für Leitfähigkeit bei den starken Elektrolyten gleicher Ionenbeweglichkeit mit bestimmter Korrektur anzuwenden, auch hiermit bestätigt wird.

Anomale Dispersion des Lithiumdampfes.

Von **A. Filippov** in Leningrad.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 13. März 1931.)

Mit einer Wasserstofflampe als Lichtquelle und einem hier ausführlich beschriebenen mit Flußspatplatten versehenen Interferometer wurde die anomale Dispersion des Lithiumdampfes im Sichtbaren und Ultraviolett untersucht. Die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten sind für die zwölf ersten Glieder der Hauptserie des Lithiums gegeben. Der Verlauf der Übergangswahrscheinlichkeiten ist kein monotoner: die Übergangswahrscheinlichkeit des zweiten Dubletts ist kleiner als die des dritten. Die aus den Versuchen erhaltenen Werte stimmen für die drei ersten Dubletts mit denen von Trumpy wellenmechanisch berechneten gut überein. Die Zahl der Dispersionszentren aller Lithiumdubletts vom zweiten an beträgt 2,9% der Zahl des ersten. Aus dem theoretisch gefundenen Werte der „Stärke des Ersatzoszillators" f_1 des ersten Dubletts ist f für die kontinuierliche Absorption an der Grenze der Hauptserie berechnet.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten für die Glieder der Hauptserie des Lithiums nach der Dispersionsmethode zu bestimmen*. Lithium wurde als Forschungsobjekt gewählt, da es einerseits von Interesse ist, den Verlauf der Intensitäten der Lithiumhauptserie mit dem Verlauf derselben in den Hauptserien anderer besser erforschter Alkalien zu vergleichen; andererseits ist beim Lithium das Atom verhältnismäßig einfach und wasserstoffähnlich. Der Gedanke lag nahe, daß die quantenmechanischen Berechnungen der Übergangswahrscheinlichkeiten für das Lithium mit großer Genauigkeit ausgeführt werden können, und es stand in Aussicht, daß der Vergleich der experimentell gefundenen Wahrscheinlichkeiten mit den theoretisch berechneten zu interessanten Schlüssen führen wird.

Versuche, die Übergangswahrscheinlichkeiten für die Glieder der Hauptserie aus der Bohrschen Quantenmechanik auf Grund des Korrespondenzprinzips zu berechnen, wurden bereits gemacht; die Ergebnisse waren jedoch wenig befriedigend. Die ersten erfolgreichen Berechnungen der Übergangswahrscheinlichkeiten von Schrödinger, Pauli, Sugiura und Kupper** wurden auf Grund der Wellenmechanik ausgeführt.

Am einfachsten gestaltet sich die Berechnung der Wahrscheinlichkeiten für das Wasserstoffatom. Infolge der Kugelsymmetrie des Feldes dieses

---

* Eine vorläufige Mitteilung über die Resultate, die ich für das zweite bis achte Glied bekommen hatte, erschien in Die Naturwissensch. **17**, 689, 1929.

** E. Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) **80**, 489, 1926; Y. Sugiura, Journ. de phys. et le Rad. (6) **8**, 113, 1927; A. Kupper, Ann. d. Phys. (4) **86**, 511, 1928.

Atoms wurden die Formeln für die Eigenfunktionen und die Intensitäten* der Spektrallinien in endlicher Form erhalten. So ist z. B. die Formel von Pauli für die Gesamtintensitäten der Linien der Balmerserie

$$J_{n,2} = \frac{4^3(n-2)^{2n-3}(3n^2-4)(5n^2-4)}{n(n+2)^{2n+3}},$$

wo n die variable Hauptquantenzahl ist, die die Werte 3, 4, 5 usw. durchläuft.

Die Richtigkeit der Formel von Pauli wurde für kleine Werte von n von Carst und Ladenburg** sowie Snoek*** geprüft und es ergab sich eine genügende Übereinstimmung des Experiments mit der Theorie. Für Atome, deren Bau komplizierter als der des Wasserstoffatoms ist, stehen der genauen Lösung der Schrödingerschen Gleichung unüberwindliche mathematische Schwierigkeiten entgegen, und zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten muß eine Näherungsmethode angewandt werden. Solche Näherungsmethoden zur Lösung der Schrödingergleichung und zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten waren von Sugiura, Hartree, Fock und Slater ausgearbeitet****. Für einige Atome wurden auch die Werte der Wahrscheinlichkeiten numerisch ausgerechnet. So hat z. B. Sugiura die Werte der Übergangswahrscheinlichkeiten für die drei ersten Glieder der Natriumhauptserie berechnet†. Prokofjew†† hat im Anschluß an Sugiura die vier ersten Glieder der Hauptserie dieses Elements bestimmt. Es ergab sich dabei eine genügend gute Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit den theoretischen Berechnungen.

Hargreaves und Trumpy††† beschäftigten sich mit der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten der Hauptserie des Lithiums. Für das zweite und dritte Glied ergaben sich die Berechnungen von Hargreaves und die ersten Berechnungen von Trumpy als wenig genau und stimmten mit einander nicht überein. In seiner letzten Arbeit hat Trumpy diese

---

* Die Wahrscheinlichkeit des spontanen Übergangs A ist proportional der Intensität der Spektrallinie und umgekehrt proportional ihrer Frequenz $A \sim \frac{J}{\nu}$.

** A. Carst u. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **48**, 180, 1929.

*** J. Snoek jr., ebenda **52**, 654, 1928.

**** Y. Sugiura, Phil. Mag. (7) **4**, 495, 1927; D. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 89, 111, 1928; V. Fock, ZS. f. Phys. **61**, 126, 1930; J. C. Slater, Phys. Rev. **35**, 210, 1930.

† Y. Sugiura, l. c.

†† W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **58**, 255, 1929.

††† J. Hargreaves, Proc. Cambridge Phil. Soc. **25**, 75, 1929; B. Trumpy, ZS. f. Phys. **50**, 228, 1928; **57**, 787, 1929; **61**, 54, 1930; **66**, 720, 1930.

Berechnung mit besonderer Sorgfalt ausgeführt und nimmt an, daß seine Ergebnisse bis auf 5 bis 10% genau sind.

Experimentelle Untersuchungen der Übergangswahrscheinlichkeiten der Glieder der Hauptserie des Lithiums fehlten zur Zeit des Anfangs dieser Arbeit beinahe gänzlich. Publiziert war nur eine Arbeit von Trumpy, in welcher er nach der Absorptionsmethode neun Glieder der Hauptserie dieses Elementes untersucht hat, wobei sich ergab, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten nach dem Gesetz $A_n = c/n^3$ abnehmen, d. h. umgekehrt proportional den dritten Potenzen der Hauptquantenzahlen.

Versuchsanordnung. Die für die Untersuchung der anomalen Dispersion bei den ultravioletten Gliedern der Hauptserie des Lithiums benutzte Versuchsanordnung geht aus Fig. 1 hervor.

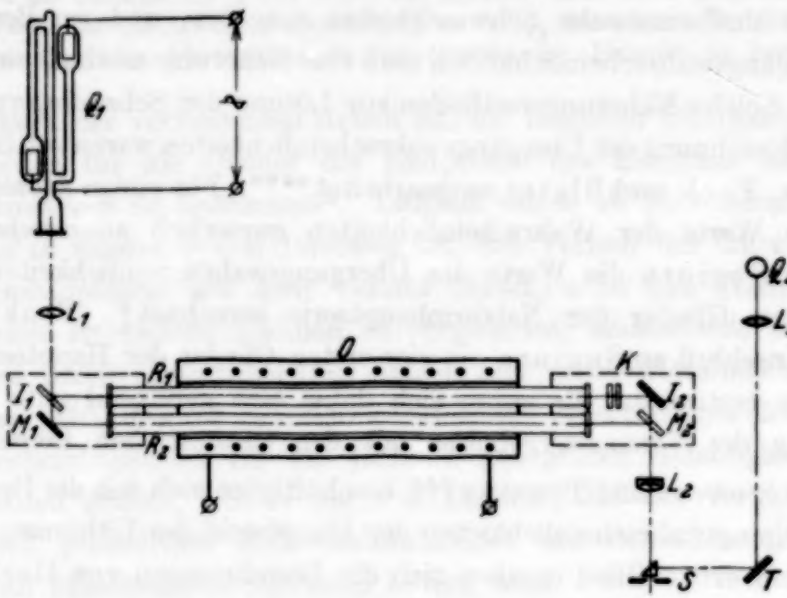


Fig. 1.

Q_1 ist eine Wasserstoffentladungsröhre; L_1 eine Quarzlinse, die ein paralleles Lichtbündel durch das mit Flußspatplatten versehene Interferometer sendet; R_2 die den Dampf des untersuchten Metalls enthaltende Röhre; R_1 eine Kompensationsröhre; O elektrischer Ofen zur Erhitzung der Röhren; L_2 ein Quarzflußspatachromat, der die Interferenzstreifen auf den Spalt S des Quarzspektrographen abbildet; Q_2 ein Eisenbogen; L_3 eine Quarzlinse, die das Licht des Eisenbogens auf einen Platinspiegel T wirft; P totalreflektierendes Quarzprisma, das vor dem Spalt des Spektrographen angebracht ist und also gestattet, parallel dem untersuchten Spektrum ein Eisenspektrum zu erhalten.

Für die ersten Glieder der Serie, die eine gleichzeitige Untersuchung der Dispersion im Sichtbaren und Ultraviolett erforderten, wurde die Versuchsanordnung etwas geändert. In diesem Falle wurde die Wasserstofflampe, die im Sichtbaren kein genügend intensives kontinuierliches Spektrum gibt, durch einen Lichtbogen ersetzt. Außerdem wurde eine halbdurchsichtige versilberte Quarzplatte angebracht, die mit dem Lichtbündel, das vom Interferometer kommt, einen Winkel von 45° bildet und dieses Lichtbündel in zwei zueinander senkrechte Bündel teilt. Das eine von diesen Bündeln durchsetzt nach wie vor den Quarzspektrographen. Im anderen wurden die Interferenzstreifen mittels einer achromatischen Glaslinse auf den Spalt eines Gitterspektrographen abgebildet.

Das Interferometer, dessen geeignete Wahl den Erfolg der ganzen Arbeit bedingt, ist der Hauptteil der Versuchsanordnung. Die Wahl eines Interferometers für die Untersuchung der Dispersion im Ultraviolett erregte keine Bedenken. Das Interferometer von Jamin-Mach, das von Roschdestwensky* in seinen bekannten Untersuchungen der Alkalien angewandt wurde, hat sich bei Untersuchungen der anomalen Dispersion im Sichtbaren in vollem Maße bewährt. Es lag auf der Hand, dasselbe Interferometer auch für Untersuchungen im Ultraviolett zu wählen. Die Machsche Abänderung des Jaminschen Interferometers unterscheidet sich von der ursprünglichen Form dadurch, daß in ihr eine jede der dicken Platten durch zwei dünne ersetzt ist. Dies Interferometer hat neben allen Vorzügen des Jaminschen — wie geringe gegenseitige Entfernung der spiegelnden Flächen jedes Paares, paralleler Gang der Strahlen — auch noch den, daß es gestattet, mit Lichtquellen von starker Wärmewirkung, z. B. mit Lichtbogen zu arbeiten. Die dünnen Platten erwärmen sich sehr schnell beim Durchgang von intensivem Licht und erreichen rasch ein Temperaturgleichgewicht, weshalb die Interferenzstreifen nicht wandern und scharf bleiben. Ein anderer Vorzug dieses Interferometers liegt darin, daß die Verfertigung der Platten weniger Material erfordert als beim Jaminschen. Bei einem Interferometer, das für Untersuchungen im Ultraviolett bestimmt ist, spielt dieser Umstand eine wesentliche Rolle. Als am besten geeignetes Material zur Anfertigung der Platten kommt hauptsächlich optisch homogener und farbloser Flußspat in Frage, der, wie bekannt, selten und teuer ist. Quarz gibt infolge von Doppelbrechung ein weniger gutes Interferenzbild als Flußspat und kann nicht neben den letzteren gestellt werden. Von Quarzglas kann keine Rede sein, da dieses Material für solche ver-

* D. Roschdestwensky, Ann. d. Phys. **39**, 307, 1912; Trans. Opt. Inst. Leningrad **2**, 13, 1922.

antwortliche Teile des Interferometers, wie die halbdurchsichtigen Platten, infolge vieler Schlieren gänzlich ungeeignet ist.

Ist die Art des Interferometers gewählt, so ist die nächste Aufgabe bei seiner Konstruktion die rationelle Einrichtung seiner Plattenhalter. Es soll dabei besonders beachtet werden, daß das Interferometer womöglich unempfindlich gegen Temperaturänderungen und Erschütterungen sei. Fig. 2 zeigt einen Halter eines solchen Interferometers, der für Untersuchungen im Ultraviolett gebaut war. Die Flußspatplatte M_2 und die Glasplatte J_2 (Spiegel) sind parallel zueinander aufgestellt. Eine jede von ihnen wird an drei Vorsprünge angedrückt. Die Vorsprünge sind abgerundete Enden von Zylindern und sind aus einem Guß mit dem Teil E*. Dieser ist aus Nickelstahl angefertigt.

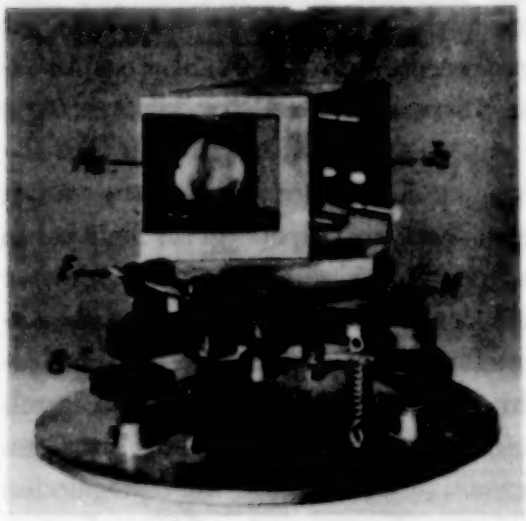


Fig. 2.

Aus diesen Gründen, sowie auch, weil keinerlei Schrauben zur Änderung der Neigung der Platten vorhanden sind, können dieselben ein für allemal parallel gestellt werden und das Interferometer ist gegen Temperaturänderungen und Erschütterungen wenig empfindlich. Die anderen Teile des Halters, mit Ausnahme der Schraube F und der Schnecke, die zur Drehung des Teiles E um die Vertikalachse dienen, sind aus Messing angefertigt. Die parallele Lage der Platten im Halter des Interferometers wurde dadurch erreicht, daß die abgerundeten Enden der Zylinder, an die sich diese Platten fest anschließen, abpoliert wurden. Das Abpolieren wurde in zwei Stufen ausgeführt. Zuerst wurde mit Hilfe Johanssonscher Platten und einer Schablone (planparallele Platte von 3,41 cm Dicke), die auf die drei Vorsprünge einer der Platten aufgelegt wurde, erreicht, daß die Abstände der Vorsprünge der anderen Platte von der ihnen zugewandten Fläche der Schablone bis auf 1 μ genau einander gleich waren. Nach diesem Stadium des Polierprozesses wurde die weitere Kontrolle des Polierens durch die Untersuchung der parallelen Lage von zwei plan-

* Der Teil E wurde in den Werkstätten des Optischen Staatsinstituts bis auf 0.01 mm genau angefertigt.

parallelen Platten, die in den Halter des Interferometers eingeschlossen waren, geführt. Dies letztere wurde nach der Autokollimationsmethode beobachtet, wobei ein Fernrohr von 2,3 m Brennweite benutzt wurde. Es wurde beabsichtigt, die Kontrolle auch noch mit der Interferenzmethode auszuführen, aber die zwei oben genannten Methoden erwiesen sich als genügend, um die Platten in dem Halter des Interferometers mit der für die Arbeit erforderlichen Genauigkeit anzubringen.

Betrachten wir jetzt die Platten des Interferometers, an erster Stelle die Flußspatplatten. Um bei der Arbeit im parallelen Strahlenbündel scharfe und horizontale Interferenzstreifen zu erhalten, müssen diese Platten genau planparallel und von gleicher Dicke sein. Die Anfertigung solcher Platten ist infolge der Weichheit des Materials schwierig. Die Lösung dieser Aufgabe ist ein Verdienst der Werkstätten des Optischen Staatsinstituts. Die Abweichung von der Planparallelität war bei einer Platte nicht größer als $^1/_8$ der Wellenlänge, bei der anderen nicht größer als $^1/_{20}\,\lambda$ ($\lambda = 5461$ Å)*. Ich kann an dieser Stelle auf alle Einzelheiten der Anfertigung dieser Platten nicht eingehen und beschränke mich nur auf einige. Da die für das Interferometer nötigen Platten von gleicher Dicke sein sollten, das Polieren von nur zwei Platten beschwerlich ist, so wurden im ganzen vier Platten poliert. Da keine geeignete Flußspatstücke vorhanden waren, so wurden vier planparallele von Jobin erhaltene Platten bearbeitet. Ihre Eigenschaften waren folgende: Durchmesser 3 cm, Dicke 5,5 mm, Abweichung von der Planparallelität von 1,5 bis 2 λ. Zuerst wurde an jeder Platte je eine Fläche genau bis auf $^1/_{20}$ der Wellenlänge geschliffen. Dann wurden diese Platten auf optischen Kontakt auf eine planparallele Glasplatte gesetzt und zusammen poliert. Als Ergebnis eines solchen Polierens erhielten wir Platten von 5,272 mm Dicke. Die zwei besten von den vier wurden für das Interferometer verwendet.

Als Material für die halbdurchsichtige Schicht wurde Platin genommen. Nach den Angaben von Hulburt** reflektiert es bei 188 μ 35%, bei 251 μ 42% und bei 375 μ 51%. Platiniert wurde mit Gleichstrom in einer Wasserstoffatmosphäre. Um eine Schicht von gleichmäßiger Dichte zu erhalten, wurde die Kathode anderthalbmal so groß wie die Flußspatplatte genommen. Die Spiegel des Interferometers wurden auch durch Kathoden-

* Größere Genauigkeit konnte nicht erreicht werden. Um einen Begriff von den Schwierigkeiten der Anfertigung von planparallelen Flußspatplatten zu geben, können wir mitteilen, daß in den Werkstätten des Optischen Staatsinstituts planparallele Glasplatten bis 0,02 eines Interferenzstreifens genau verfertigt werden.

** E. O. Hulburt, Astrophys. Journ. **42**, 203, 1915.

zerstäubung erhalten. In diesem Falle wurden zwei planparallele Glasplatten platiniert, die bis $^1/_{20}$ der Wellenlänge poliert waren. Die Halter des Interferometers waren 130 cm voneinander entfernt; sie waren mittels mit Federn versehenen Vorrichtungen *H* auf einer großen Steinplatte von 200 kg Gewicht befestigt. Die Steinplatte ruhte auf Gummiunterlagen.

Um das Interferometer vor warmen Luftströmen zu schützen, wurde jeder Halter in eine Hülle geschlossen. Die Hüllen waren aus dünnen Holzplatten verfertigt und hatten Öffnungen zum Ein- und Ausgang des Lichtes sowie Klappen. Die Klappen erlaubten auch, während der Arbeit durch Drehung der Schraube an einem der Halter die Neigung der Interferenzstreifen zu ändern sowie Kompensatorplatten einzubringen. Betrachten wir jetzt die anderen Teile der Versuchsanordnung.

Die anderen Teile der Versuchsanordnung. Der Satz der aus Flußspat angefertigten Kompensatorplatten *K* (Fig. 1), die dazu dienten, Haken nach der Methode von Roschdestwensky zu bekommen, bestand aus einer Platte von 5,866 mm Dicke, einer Platte von 5,272 mm Dicke und zweier Platten von 1,695 mm Dicke. Die Fassungen an Platten waren um eine gemeinsame Achse beweglich und ermöglichten ein schnelles Einführen der Platten in den Strahlengang. Das ganze System ruhte auf einem mit Schrauben versehenen Dreifuß. Um einen Gangunterschied zu erhalten, der einer Flußspatdicke von 0,593 mm entspricht, wurde in eines der Strahlenbündel des Interferometers eine Platte von 5,865 mm, in das andere eine solche von 5,272 mm Dicke eingebracht. Die Abweichung der schlechtesten der Kompensatorplatten von der Planparallelität betrug nicht mehr als $^3/_8$ der Wellenlänge.

Eine Wasserstoffentladungsröhre wurde benutzt, um ein intensives kontinuierliches Spektrum im Ultraviolett zu erhalten. Die Form dieser Röhre ergibt sich aus Fig. 1. Die leuchtende Säule derselben hat einen Durchmesser von 5 mm bei 50 cm Länge. Die Röhre war aus Pyrexglas gemacht und hatte vorn ein Fenster aus Quarzglas von $^1/_4$ mm Dicke. Die Elektroden waren aus dickem Aluminiumblech angefertigt. Die Stromzuleitungen sowie das Fenster waren mit weißem Siegellack angekittet. Der Zentralteil der Röhre war von innen mit einer feinen Nickelschicht bedeckt, was den Zweck hatte, die Wiedervereinigung der Wasserstoffatome zu Molekülen zu beschleunigen, da dieselbe in der Gasphase verhältnismäßig langsam, am schnellsten aber auf metallischen Flächen verläuft. Die Zweckmäßigkeit dieses Verfahrens geht daraus hervor, daß das kontinuierliche Spektrum, welches der Wasserstoff bei starker elektrischer Entladung emittiert, bei Zerfall seiner angeregten Moleküle aus-

gestrahlt wird. Um die Selbstevakuation der Röhre zu verhindern, war ihr Volumen künstlich vergrößert: die Röhre war in beständiger Verbindung mit einem Ballon von 2 Liter Volumen. Der Wasserstoff zur Füllung der Röhre wurde durch Elektrolyse von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser erhalten. Ehe der Wasserstoff in die Röhre geriet, wurde er sorgfältig durch P_2O_5 getrocknet. Vor dem Ablöten wurde die Röhre längere Zeit mit Wasserstoff bei konstanter Entladung ausgespült. Der volle Druck des Wasserstoffs in der Röhre war etwas kleiner als 1 mm. Zur Entladung wurde ein Transformator von 5000 Volt Spannung benutzt. Die Stromstärke in der Röhre war 0,2 bis 0,3 Amp., was für ihren Zentralteil ungefähr 1 Amp. pro 1 cm^2 ausmacht. Um die starke Erhitzung zu verhüten, wurde die Röhre mit Wasser abgekühlt. Die Intensität der Ausstrahlung war so groß, daß trotz des schmalen Spaltes von 0,015 mm, der beträchtlichen Dispersion des großen Spektrographen und der unvermeidlichen bedeutenden Verluste an Licht im optischen System die Aufnahme der Dispersion bis 2300 Å nur Expositionszeiten von 1 bis 2 Minuten erforderte.

Der Lichtbogen, der dazu diente, ein Spektrum im Sichtbaren und im nahen Ultraviolett ($\lambda > 2500$ Å) zu erhalten, wurde mit einem Strom von 30 Amp. betrieben. Um die Erhitzung der Platten des Interferometers durch die Wärmestrahlen vom Krater des Lichtbogens abzuschwächen, wurde vor die Linse L_1 noch eine Quarzlinse gesetzt, die den Bogen auf einen Metallspalt abbildete. Das aus diesem Spalt austretende Licht wurde durch die Linse L_1 in das Interferometer geworfen und projizierte sich, nachdem es letzteres durchsetzt hatte, als schmaler Streifen auf den Spalt des Spektrographen. Auf diese Weise wurde das Licht, welches, nachdem es das Interferometer durchsetzt hat, nicht auf den Spalt des Spektrographen, sondern auf seine Backen fiel, fast völlig ausgeschlossen.

Die 90 cm langen Röhren R_1 und R_2 waren bei den ersten Versuchen aus Quarzglas, wobei in die Röhre, die den Lithiumdampf enthielt, noch eine Stahlröhre von 66 cm Länge eingeschlossen war, um sie vor der zerstörenden Wirkung dieses Metalls zu bewahren. Als aber beobachtet wurde, daß das Lithium, das sich in der Mitte der Stahlröhre in einem Schiffchen befand, bei hohen Temperaturen durch den Stahl diffundiert, wurden die Quarzröhren durch eiserne ersetzt.

Die Enden der Röhren waren durch planparallele Flußspatplatten von gleicher Dicke, die mit Siegellack angekittet waren, verschlossen. Die Abweichung von der Planparallelität im mittleren Teil dieser Platten war

nicht größer als 0,5 eines Streifens, an den Rändern nicht größer als 0,75 ($\lambda = 5461$ Å). Die Abkühlung der Enden der Röhren wurde durch Wattebänder, deren Enden in Gläsern mit kaltem Wasser lagen, erzeugt. Zur Abkühlung der Eisenröhren waren an ihren Enden Kühlgefäße angelötet.

Um die Einwirkung des Argons auf die Dispersion auszuschließen (Argon war zur Verzögerung der Destillation des Lithiumdampfes zugesetzt), wurden beide Röhren mittels einer Röhre mit einem Hahn miteinander verbunden. Zum Evakuieren wurde eine doppelte Ölpumpe benutzt, die ein Vakuum von 0,005 mm geben konnte.

Zur Erhitzung diente ein großer 60 cm langer Platinofen von Heraeus; die Temperatur im Ofen wurde mit einem Thermoelement Pt—PtRh gemessen. Um womöglich die Erhitzung der Zimmerluft zu verhüten, wurden die Regulierwiderstände des Ofens in einem Nebenraum untergebracht. Zur Untersuchung der Dispersion im Ultraviolett wurde ein Quarzspektrograph der Firma Schmidt & Haensch verwendet. Die Dispersion in der Nähe des zweiten Dubletts, der Hauptserie des Lithiums ($\lambda = 3233$ Å), war 17 Å/mm, am Ende der Serie ($\lambda = 2302$ Å) — 5,5 Å/mm. Zur Untersuchung der Dispersion am ersten Dublett ($\lambda = 6708$ Å) wurde ein Gitterspektrograph der Firma Steinheil benutzt. Seine Dispersion in der ersten (intensivsten) Ordnung war etwa 46 Å/mm. Die Aufnahmen im Ultraviolett wurden auf Ilford-Special-Rapid-Platten ausgeführt. Das erste Lithiumdublett wurde auf panchromatischen Platten aufgenommen. Da die panchromatischen Ilford-Platten, über die ich verfügte, keine genügende Empfindlichkeit für rote Strahlen besaßen, so erwies es sich als vorteilhaft, sie zum zweitenmal zu sensibilisieren. Zum Sensibilisieren wurde Dizyanin *A* gebraucht. Entwickelt wurde mit einem Pyrogallol-Aceton-Entwickler, der scharfe und gut ausgearbeitete Aufnahmen gibt.

Rechnungsformeln. Zur Berechnung des Verhältnisses der Zahl der Dispersionszentren $\mathfrak{N}_i/\mathfrak{N}_{i+1}$, das dem Verhältnis der Oszillatorenstärken gleich ist, wurde folgende Formel angewandt:

$$\frac{\mathfrak{N}_i}{\mathfrak{N}_{i+1}} = \frac{f_i}{f_{i+1}} = \frac{K_i}{K_{i+1}} \left(\frac{\delta_i}{\delta_{i+1}}\right)^2 \left(\frac{\lambda_{i+1}}{\lambda_i}\right)^3 *. \qquad (1)$$

δ_i ist der Abstand in Ångströmeinheiten zwischen den Gipfeln der Haken, die zu beiden Seiten der Absorptionslinie liegen, λ_i die Wellenlänge dieser Linie, K_i ist ein Koeffizient, der von der Dicke und dem Brechungsexponenten der Flußspatplatte abhängt, die zur Erhaltung des Gangunterschiedes in das Interferometer eingebracht ist.

* D. Roschdestwensky, l. c.

K_i wird nach folgender Formel berechnet:

$$K_i = d\left[\frac{r_i}{\lambda_i} - \left(\frac{\partial r}{\partial \lambda}\right)_i\right];$$

d ist die Dicke der Flußspatplatte und r die Refraktion (der um 1 verminderte Brechungsexponent).

Die Werte des Brechungsexponenten des Flußspats wurden den Tabellen von Landolt-Börnstein* entnommen.

Die Koeffizienten K wurden auch nach einer anderen Formel berechnet:

$$K_i = \frac{m_i \lambda_i}{\Delta \lambda_i},$$

wo m_i die Zahl der Interferenzstreifen ist, die im Gebiet $\Delta\lambda_i$ liegen; m_i und $\Delta\lambda_i$ wurden durch unmittelbare Messungen bestimmt. Die nach beiden Formeln gefundenen Werte von K stimmten gut überein. Vom achten Gliede der Hauptserie des Lithiums an wurde K in Anbetracht der kleinen Abstände zwischen den Dubletts gleich dr/λ_i gesetzt und die Berechnung nach der Formel

$$\frac{\mathfrak{N}_i}{\mathfrak{N}_{i+1}} = \frac{f_i}{f_{i+1}} = \left(\frac{\delta_i}{\delta_{i+1}}\right)^3 \left(\frac{\lambda_{i+1}}{\lambda_i}\right)^4$$

ausgeführt.

Da die „Stärke des Ersatzoszillators" f_i mit der Wahrscheinlichkeit des spontanen Übergangs A_i durch die bekannte Beziehung

$$f_i = A_i \frac{g_{r\,i}}{g_{q\,i}} \frac{\tau_i}{3}, \quad \tau_i = \frac{3\,m\,c^3}{8\,\pi^2\,e^2\,\nu_i^2}$$ **

verknüpft ist, so wurde zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten folgende Formel verwendet:

$$\frac{A_i}{A_{i+1}} = \frac{\mathfrak{N}_i}{\mathfrak{N}_{i+1}} \left(\frac{\lambda_{i+1}}{\lambda_i}\right)^2 = \frac{f_i}{f_{i+1}} \left(\frac{\lambda_{i+1}}{\lambda_i}\right)^2. \qquad (2)$$

Versuchsergebnisse. Von allen Alkalimetallen ist das Lithium das am wenigsten flüchtige. Bei der Temperatur 500°, bei welcher die Spannung des gesättigten Natriumdampfes 3,6 mm ist, beträgt die Spannung des Lithiumdampfes nach den vor kurzer Zeit veröffentlichten Angaben von Bogros*** nur wenige Tausendstel eines Millimeters. In Anbetracht der geringen Flüchtigkeit des Lithiums mußte die dieses Metall enthaltende Röhre ziemlich stark erhitzt werden, nämlich von 450 bis 800° C.

---

* Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 1923—1927.
** R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **48**, 18, 1928.
*** A. Bogros, C. R. **191**, 322, 1930.

Qualitativ verlief die Dispersion in dem Lithiumdampf bei allmählichem Ansteigen der Temperatur folgenderweise. Die Dispersion zeigte sich zuerst beim ersten Dublett der Hauptserie. Die höheren Dubletts folgen erst später. Da bei schon scharf ausgeprägter Krümmung der Interferenzstreifen beim ersten Dublett an den höheren Dubletts noch gar nichts zu beobachten ist, so folgt, daß für das Lithium, ähnlich wie für andere Alkalimetalle, das erste Glied der Hauptserie das intensivste ist: f ist für dieses Glied am größten.

Die nächsten Glieder, an welchen man bei ansteigender Temperatur charakteristische Krümmungen der Interferenzstreifen beobachten konnte, waren das zweite und das dritte. Schon die qualitative Untersuchung des Verlaufs der Streifen bei diesen Gliedern mittels einer Lupe lenkte die Aufmerksamkeit auf das Verhältnis ihrer Intensitäten: auf den Aufnahmen war die Dispersion am zweiten Lithiumdublett merkbar kleiner als am dritten. Da die Dispersion des Quarzspektrographen beim Übergang vom zweiten zum dritten Gliede 1,7 mal größer wird, der Bruch $(\lambda_3/\lambda_2)^4$ gleich 0,52 ist, so folgt, daß das Verhältnis f_2/f_3 der Zahlen der Dispersionszentren für das Lithium kleiner als 1,5 ist.

Fig. 3 gibt eine zweifach vergrößerte Wiedergabe des Dispersions- und des Absorptionsspektrums des Lithiums im Bereich von 3450 bis 2650 Å. Die intensive von Dispersion begleitete Absorptionslinie, welche sich zwischen dem zweiten und dritten Gliede der Hauptserie des Lithiums befindet, ist die Resonanzlinie des Magnesiums $\lambda = 2852$ Å. Das Lithium von Kahlbaum, das mir zur Verfügung stand, hatte als Verunreinigung Magnesium sowie Natrium und war, wie es scheint, nach der Winklerschen Methode, d. h. durch Reduktion des Hydroxyds des Lithiums mittels metallischen Magnesiums bereitet. Nach Erscheinen der Dispersion beim zweiten und dritten Gliede trat die Dispersion bei den höheren Gliedern schon bei unbedeutenden Temperaturerhöhungen auf. Bei Untersuchung des Natriums mit derselben Versuchsanordnung, trat die Dispersion bei den Gliedern seiner Hauptserie mit größerer Allmählichkeit auf. Daraus kann man schließen, daß in der Hauptserie des Lithiums vom zweiten Gliede an die Abnahme der Intensität langsamer verläuft als beim Natrium.

In Fig. 4 sind die Dispersion, die Haken und das Absorptionsspektrum für das Ende der Hauptserie des Lithiums bei vierfacher Vergrößerung wiedergegeben. Die Dubletts sind hier numeriert, mit ∞ die Grenze der Hauptserie bezeichnet. Die „negative Dispersion" neben der verhältnismäßig schwachen Linie unweit des vierten Lithiumdubletts ist die Dispersion

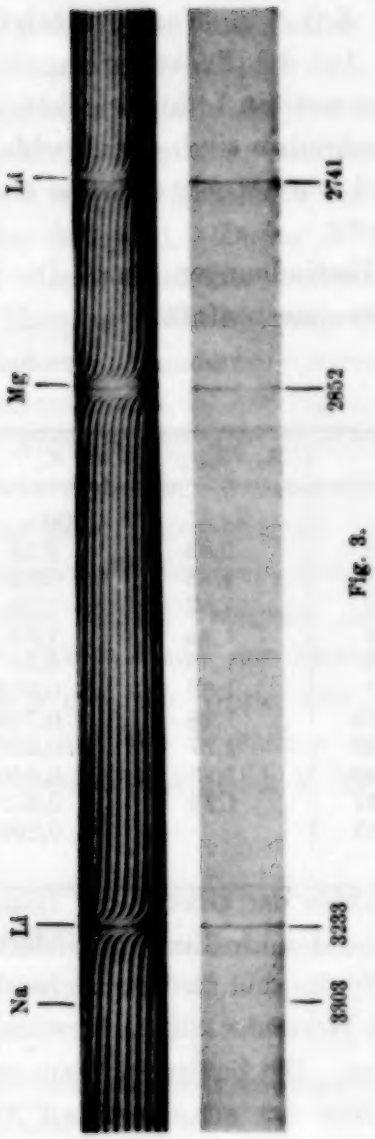


Fig. 3.

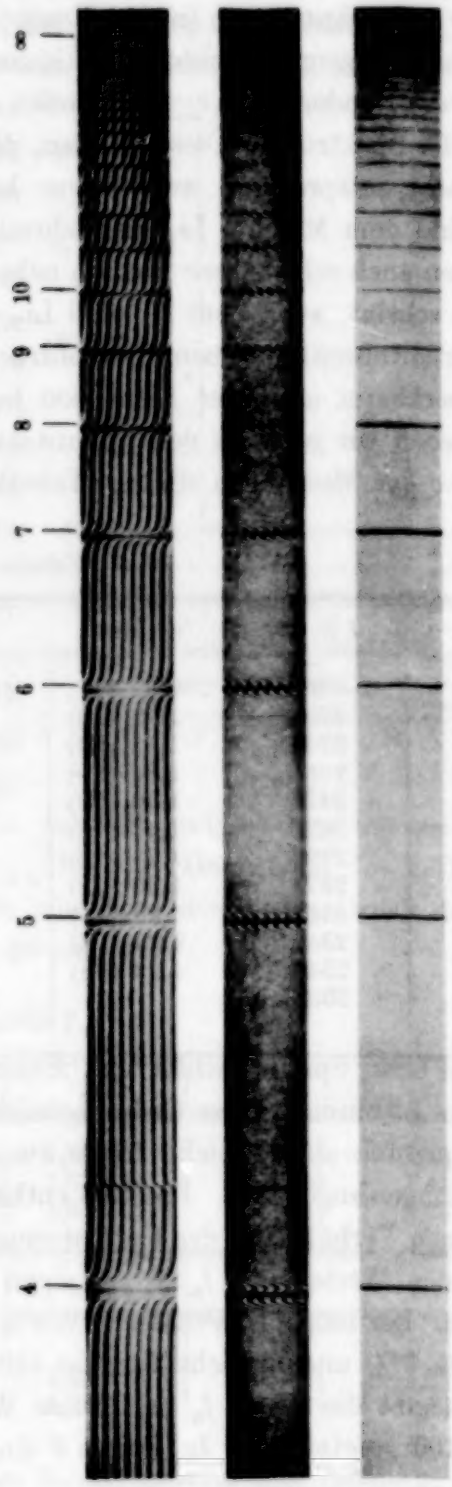


Fig. 4.

der Interkombinationslinie des Quecksilbers $\lambda = 2537$ Å. Die Richtung dieser Dispersion ist der des Lithiums entgegengesetzt, da das Quecksilber als Verunreinigung nur in der Kompensationsröhre vorhanden war.

Bei genügender Dichte des Lithiumdampfes erschienen im Absorptionsspektrum Banden. Die ersten Banden zeigen sich im roten und blaugrünen Teile des Spektrums. Diese Banden, die den roten und grünen Banden des Natriums entsprechen, wurden vor kurzer Zeit von Wurm* analysiert und sind dem Molekül Li_2 zuzuschreiben. Auf den Spektrogrammen erschienen auch schwächere Banden neben dem zweiten Lithiumdublett, die, wie es scheint, auch dem Molekül Li_2 zuzuschreiben sind. Sie erschienen bei verhältnismäßig hohem Dampfdruck und wurden wie auch die ersten von merkbarer anomaler Dispersion begleitet.

Gehen wir jetzt zu den quantitativen Bestimmungen über. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1.

$i = n-1$	λ (in Å)	$f_n : f_{n+1}$	f_n	$A_n : A_{n+1}$	A_n
1	6708	136,5 (12)	100	31,4	100
2	3233	1,15 (20)	0,733	0,83	3,18
3	2741	1,52 (20)	0,637	1,33	3,85
4	2563	1,64 (20)	0,419	1,53	2,90
5	2475	1,50 (20)	0,256	1,44	1,89
6	2426	1,40 (16)	0,170	1,36	1,31
7	2395	1,35 (12)	0,122	1,33	0,963
8	2374	1,30 (12)	0,0902	1,28	0,726
9	2359	1,28 (10)	0,0693	1,27	0,566
10	2348	1,24 (8)	0,0542	1,23	0,446
11	2340	1,23 (8)	0,0437	1,22	0,362
12	2334		0,0355		0,296

Die erste Spalte enthält die Ordnungszahlen der Glieder der Hauptserie des Lithiums. Diese Ordnungszahlen sind den um Eins verminderten Hauptquantenzahlen gleich. In der zweiten Spalte sind die entsprechenden Wellenlängen angegeben. Spalte 3 enthält die Werte der aus den Messungen erhaltenen Verhältnisse der Oszillatorenstärken. Die Zahlen in Klammern neben den Werten von $f_n : f_{n+1}$ zeigen die Zahl der ausgemessenen Aufnahmen. Der mögliche Fehler der Werte von $f_n : f_{n+1}$ beträgt für die ersten Dubletts 3% und erreicht für das elfte bis zwölfte Dublett etwa 5%. Spalte 4 gibt die Werte f_n an. Diese Werte folgen aus Spalte 3, wobei f_2 gleich 100 gesetzt ist. In Spalte 5 sind die Werte der Verhältnisse der

* K. Wurm, ZS. f. Phys. **58**, 562, 1929; **59**, 35, 1929.

Übergangswahrscheinlichkeiten angegeben. Die letzte Spalte endlich enthält die Werte A_n, wobei A_2 gleich 100 gesetzt ist.

Aus der ersten Tabelle sieht man, daß der Gang der Verhältnisse $f_n : f_{n+1}$ und $A_n : A_{n+1}$ nicht monoton ist, was besonders scharf am Gange von A_n hervortritt. Auf Fig. 5, in welcher A_n als Funktion von n dargestellt ist, sieht man, daß außer einem Maximum am Anfang und einem Minimum am Ende der Kurve noch ein komplementäres Minimum für $n = 3$ und ein Maximum für $n = 4$ vorhanden sind. Dieses Maximum und dieses Minimum unterscheiden die Hauptserie des Lithiums von den Hauptserien anderer untersuchter Alkalimetalle, z. B. des Natriums.

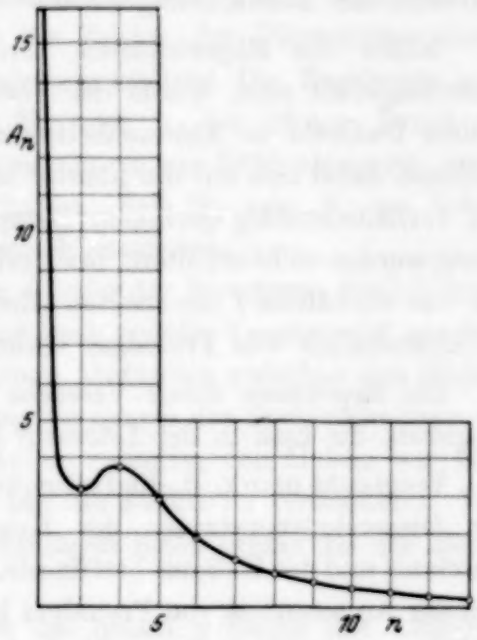


Fig. 5.

Abhängigkeit der anomalen Dispersion von der Anwesenheit eines Fremdgases. Betrachten wir jetzt die Ergebnisse der Versuche, deren Zweck es war, die Abhängigkeit der relativen Werte f von der Anwesenheit eines Fremdgases zu messen. Tabelle 2 gibt die Werte von $f_i : f_{i+1}$ für die Hauptserie des Lithiums, welche aus den Versuchen erhalten sind, bei denen der Druck des zugesetzten Argons gleich 5, 20 und 40 mm war*.

Tabelle 2.

Druck des Argons	$f_2 : f_3$	$f_3 : f_4$	$f_4 : f_5$	$f_5 : f_6$	$f_6 : f_7$
5 mm	1,16 (3)	1,50 (3)	1,66 (3)	1,48 (3)	1,40 (3)
20 „	1,16 (6)	1,48 (6)	1,63 (6)	1,44 (6)	1,41 (5)
40 „	1,13 (3)	1,54 (3)	1,61 (3)	1,50 (3)	1,35 (3)

Druck des Argons	$f_7 : f_8$	$f_8 : f_9$	$f_9 : f_{10}$	$f_{10} : f_{11}$	$f_{11} : f_{12}$
5 mm	1,36 (2)	1,31 (2)			
20 „	1,34 (5)	1,32 (3)	1,28 (3)	1,25 (3)	1,24 (3)
40 „	1,34 (2)	1,28 (2)	1,23 (2)	1,20 (2)	1,20 (2)

* Tabelle 1 enthält einen Teil des Zahlenmaterials der Tabelle 2: in ihr sind die Ergebnisse der Versuche beim Druck von Argon gleich 5, 8 und 20 mm wiedergegeben.

Die Zahlen in Klammern neben den Werten von f_i/f_{i+1} sind die Zahlen der ausgemessenen Aufnahmen. Aus der Tabelle ersieht man, daß die Werte der Verhältnisse f_i/f_{i+1} keinen systematischen von dem Druck des Argons abhängigen Gang aufweisen. Die Abweichungen liegen in den Grenzen der Beobachtungsfehler.

Außer den Experimenten, deren Zahlenergebnisse in Tabelle 2 zusammengefaßt sind, wurde der Versuch gemacht, die Verhältnisse f der ersten Dubletts in Abwesenheit von Fremdgas zu bestimmen. Da das Lithium dabei sich auf die Fenster niederschlug, so wurde das Experiment bei verhältnismäßig geringem Dampfdruck ausgeführt. Genaue Zahlenwerte wurden nicht erhalten. Doch zeigten diese Versuche, daß das Minimum für das Verhältnis f des zweiten Gliedes zum f des dritten (d. h. f_2/f_3) auch in Abwesenheit von Fremdgas vorhanden ist.

Die Ergebnisse dieser Versuche stimmen mit den wenig zahlreichen Angaben, die man in der Literatur findet, überein.

Vergleicht man z. B. die Bedingungen, bei welchen man die Verhältnisse der Dispersionskonstanten der Komponenten des ersten Dubletts des Natriums und des Kaliums bestimmte, so ersieht man, daß diese Verhältnisse von der Anwesenheit von Fremdgas bis zu 1 Atm. Druck unabhängig sind. Man kommt zu demselben Schluß, wenn man die Ergebnisse der Versuche von Roschdestwensky* über die anomale Dispersion im Cäsiumdampf mit denen der Arbeiten von Schütz** sowie Minkowski und Mühlenbruch*** über die Magnetorotation im Cäsiumdampf vergleicht. In Tabelle 3 sind die Versuchsergebnisse der genannten Autoren zusammengefaßt.

Tabelle 3.

Name des Autors	$\frac{f_{1s-2p}}{f_{1s-3p}}$	$\frac{f_{1s-2p_1}}{f_{1s-2p_2}}$	$\frac{f_{1s-3p_1}}{f_{1s-3p_2}}$	Druck des zugesetzten Gases
Roschdestwensky .	74 ± 7	$2{,}05 \pm 0{,}05$	$4{,}05 \pm 0{,}05$	Druck bis 1 cm
Schütz	—	—	3,63	0
Minkowski und Mühlenbruch . .	69 ± 7	$2{,}1 \pm 0{,}2$	$4{,}27 \pm 0{,}12$	0

Wenn man bedenkt, daß die Zahl von Schütz nicht definitiv ist und nur die untere Grenze für das Verhältnis $\frac{f_{1s-3p_1}}{f_{1s-3p_2}}$ anzeigt, so ist es klar,

* D. Roschdestwensky, l. c.
** W. Schütz, ZS. f. Phys. **64**, 628, 1930.
*** R. Minkowski u. W. Mühlenbruch, ebenda **63**, 149, 1930.

daß von einer Einwirkung des Fremdgases (bei kleinem Druck) auf die Verhältnisse f_i/f_{i+1} keine Rede sein kann.

Nicht nur die relativen, sondern, wie es scheint, auch die absoluten Werte von f für das erste Dublett bleiben dabei ohne Veränderung. Weiler* setzt in eine Röhre mit Kaliumdampf 150 mm Stickstoff zu und findet, daß die absoluten Werte der Zahlen der Dispersionszentren des ersten Dubletts dabei ohne Veränderung bleiben. Die Ergebnisse von Minkowski**, daß bei Zusatz von H_2 oder N_2 bei 10 mm Druck zu Natriumdampf die Zahl der Dispersionszentren um 25% abnimmt, sind, wie es mir scheint, eher dahin zu deuten, daß H_2 und N_2 bei hohen Temperaturen mit dem Natrium chemisch reagieren.

Die Frage, ob die Verhältnisse f der Glieder der Hauptserie des Lithiums von seiner Dampfdichte abhängen, muß auch negativ beantwortet werden. Der beobachtete Abstieg der f bei kleinen Abständen zwischen den Haken kann durch das ungenügende Auflösungsvermögen des Spektrographen erklärt werden. Bei genügenden Abständen zwischen den Haken war kein systematischer Gang der Verhältnisse mit der Dichte zu verzeichnen. Wie auch bei Fremdgas waren die Abweichungen nicht größer als die Beobachtungsfehler.

Besprechung der Ergebnisse. Da die hohen p-Terme des Lithiums wasserstoffähnlich sind, so ist es von Interesse, die Übergangswahrscheinlichkeiten seines Atoms mit denen des Wasserstoffs zu vergleichen. Um diesen Vergleich zweckmäßig auszuführen, muß die Serie $1s - mp$ des

Tabelle 4.

$i = n-1$	$\left(\frac{n+1}{n}\right)^3$	$A_n : A_{n+1}$ für die Balmerserie nach Kupper	$A_n : A_{n+1}$ für die Hauptserie des Li nach meinen Versuchen	$A_n : A_{n+1}$ für die Hauptserie des Li nach den Versuchen von Trumpy 1927	$A_n : A_{n+1}$ für die Hauptserie des Li nach den Versuchen von Trumpy 1929
1	3,38	2,30	31,4		
2	2,37	1,98	0,83		0,86
3	1,95	1,73	1,33	1,92	1,49
4	1,73	1,60	1,53	1,68	
5	1,59	1,51	1,44	1,49	
6	1,46	1,41	1,36	1,56	
7	1,42	1,37	1,33	1,49	
8	1,37	1,33	1,28	1,27	
9	1,33	1,30	1,27	1,27	
10	1,30	1,27	1,23	1,45	
11	1,27	1,25	1,22		

* J. Weiler, Ann. d. Phys. (5) **1**, 361, 1929.

** R. Minkowski, Ann. d. Phys. **66**, 206, 1921; Phys. ZS. **23**, 69, 1922.

Lithiums der sogenannten ersten Balmerserie des Wasserstoffs gegenübergestellt werden, d. h. der Serie, deren Glieder bei den Übergängen $n_2 - 2_1$ ausgestrahlt werden. Tabelle 4 ermöglicht die Ausführung dieses Vergleichs.

Die Werte der Verhältnisse der Übergangswahrscheinlichkeiten $A_n : A_{n+1}$ für die Balmerserie sind mittels der Quadrate der Amplituden q^2 durch die Beziehung

$$A \simeq \frac{J}{\nu} \simeq q^2 \nu^3,$$

in welcher J die Intensität und ν die Frequenz der Spektrallinie ist, berechnet. Die Quadrate der Amplituden wurden nach der Formel von Kupper* ausgerechnet:

$$q^2 = \frac{2^{16} n^7 (n^2 - 1)(n-2)^{2n-6}}{(n+2)^{2n+6}}**,$$

die er theoretisch auf Grund der Wellenmechanik aufstellte.

Außer den Verhältnissen der Übergangswahrscheinlichkeiten für den Wasserstoff sind in Tabelle 4 noch $\left(\frac{n+1}{n}\right)^3$ — die Verhältnisse der dritten Potenzen der Hauptquantenzahlen angegeben (Spalte 2)***, sowie die experimentell bestimmten Verhältnisse $A_n : A_{n+1}$ für das Lithium. Spalte 4 enthält die von mir gefundenen Zahlen, in den Spalten 5 und 6 die von Trumpy in den Jahren 1927 und 1929 nach der Absorptionsmethode erhaltenen****.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Verhältnisse der Übergangswahrscheinlichkeiten für das Lithium (dritte Spalte) von $n = 3$ an langsamer abnehmen, als für den Wasserstoff. Nur für $n = 7$ fallen die Verhältnisse in den Grenzen der Messungsfehler zusammen. Die von Trumpy gefundenen Übergangswahrscheinlichkeiten sind größer als die von mir erhaltenen. Die Diskrepanz kann durch die Ungenauigkeit des von Trumpy angewandten Verfahrens erklärt werden.

Es ist interessant, den Gang der Übergangswahrscheinlichkeiten für die Hauptserie des Lithiums mit dem des Natriums zu vergleichen. Tabelle 5

---

* A. Kupper, l. c.

** Für große Werte der Hauptquantenzahl n geht die Formel von Kupper näherungsweise in folgendes einfaches Intensitätsgesetz über: $q^2 \sim \frac{1}{n^3}$.

*** Wie Hartree in einer theoretischen Arbeit (Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 426, 1928) gezeigt hat, gilt für die höheren Serienglieder das Gesetz

$$\frac{A_n}{A_{n+1}} = \left(\frac{n+1}{n}\right)^3.$$

**** B. Trumpy, ZS. f. Phys. **44**, 575, 1927; **57**, 787, 1929.

enthält die Werte der experimentell erhaltenen Verhältnisse der Übergangswahrscheinlichkeiten für die Hauptserien der oben genannten Metalle, sowie die Werte der Verhältnisse der dritten Potenzen der Hauptquantenzahlen. Die Werte der Verhältnisse der Übergangswahrscheinlichkeiten für das Natrium in Spalte 4 der Tabelle sind der von Prokofjew gemeinsam mit mir ausgeführten Arbeit entnommen*.

Aus Tabelle 5 oder aus Fig. 6, die sie graphisch wiedergibt, ersieht man den interessanten Umstand, daß die Kurven $y = \frac{A_n}{A_{n+1}}$ für das Lithium und das Natrium bei wachsendem n sich von zwei entgegengesetzten Seiten der Kurve $y = \left(\frac{n+1}{n}\right)^3$ nähern. Folglich nehmen die Verhältnisse $\frac{A_n}{A_{n+1}}$ für das Lithium langsamer und für das Natrium schneller ab, als die Verhältnisse der dritten Potenzen der entsprechenden Hauptquantenzahlen.

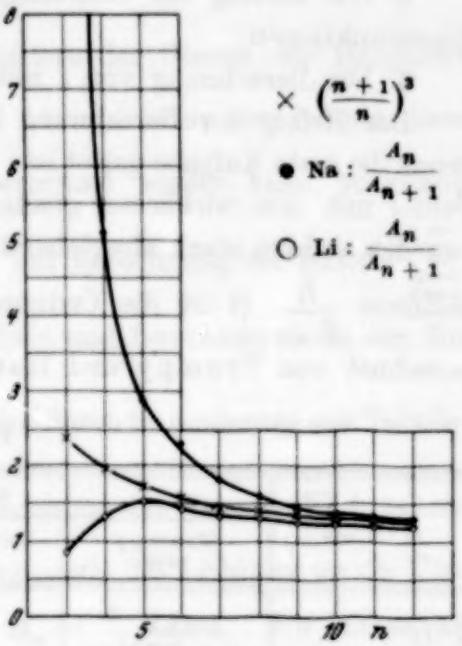


Fig. 6.

Tabelle 5.

$n-1$	$A_n : A_{n+1}$ für die Hauptserie des Li	$\left(\frac{n+1}{n}\right)^3$	$A_n : A_{n+1}$ für die Hauptserie des Na
1	31,4	3,38	
2	0,83	2,37	21,8
3	1,33	1,95	5,10
4	1,53	1,73	2,87
5	1,44	1,59	2,31
6	1,36	1,46	1,84
7	1,33	1,42	1,61
8	1,28	1,37	1,48
9	1,27	1,33	1,38
10	1,23	1,30	1,34
11	1,22	1,27	1,30

Vergleichen wir jetzt die experimentell für die Glieder der Hauptserie des Lithiums erhaltenen f mit denen, die auf Grund der Wellenmechanik

* A. Filippov u. W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **56**, 458, 1929.

berechnet sind. Wie bekannt, zerfällt die Berechnung von f auf Grund der Wellenmechanik in drei Teile.

1. Die Berechnung der potentiellen Energie des Valenzelektrons.

2. Die Lösung der Schrödingergleichung, d. h. die Bestimmung der Eigenfunktionen.

3. Die Berechnung von f mittels dieser Eigenfunktionen.

Der Erfolg der Berechnung hängt im starken Maße davon ab, wie genau die erste Aufgabe gelöst ist. Eine geringe Diskrepanz des berechneten Feldes mit dem wirklichen genügt, um die berechneten Ergebnisse für f von den wahren stark abweichend zu machen. In Tabelle 6 sind die Verhältnisse $\frac{f_i}{f_{i+1}}$ (i ist die Ordnungszahl des Gliedes) für das Lithium, berechnet von Trumpy und Hargreaves, angegeben*.

Tabelle 6.

$f_i : f_{i+1}$	Berechnet			Beobachtet
	Trumpy 1928	Hargreaves 1928	Trumpy 1929/30	
$f_1 : f_2$	11,2	67,3	136,0	136,5
$f_2 : f_3$	3,29	0,71	1,17	1,15
$f_3 : f_4$			1,86	1,52

In Spalte 2 sind die Zahlen Trumpys Arbeit von 1928 entnommen. Diese Zahlen erhielt er, indem er das Feld nach der halbklassischen Methode von Kramers** bestimmte. Die dritte Spalte enthält die Zahlen von Hargreaves, der zur Berechnung des Feldes die Methode von Hartree*** benutzte. In Spalte 4 sind die aufs neue berechneten Zahlen Trumpys angeführt. Bei dieser Berechnung wurde das Feld, wie auch bei Hargreaves nach Hartrees Methode berechnet und alsdann korrigiert, damit die Eigenfunktionen den Grenzbedingungen genügen.

Wie man aus der Tabelle ersieht, stimmen die Versuche und die letzten Ergebnisse von Trumpy gut überein. Die Abweichungen der von mir experimentell bestimmten Verhältnisse f_1/f_2 und f_2/f_3 (Spalte 5) von den neuen Zahlen Trumpys sind nicht größer als 2%.

Besprechen wir jetzt die Schlüsse, die man aus den für die Hauptserie des Lithiums erhaltenen Ergebnisse mittels der Regel von Thomas-Kuhn****

---

* B. Trumpy, l. c.; J. Hargreaves, l. c.

** H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **39**, 828, 1926.

*** D. Hartree, l. c.

**** W. Thomas, Die Naturwissensch. **13**, 627, 1925; W. Kuhn, ZS. f. Phys. **33**, 408, 1925; F. Reiche u. W. Thomas, ZS. f. Phys. **34**, 510, 1925.

ziehen kann. Diese Regel kann für das unangeregte Atom des Lithiums in folgender Form wiedergegeben werden:

$$\sum_{i=1}^{\infty} f_i + f_{\text{kont}} = 1, \tag{8}$$

wo $\sum_{i=1}^{\infty} f_i$ die Summe der Oszillatorenstärken der Glieder der Hauptserie ist und f_{kont} das f der kontinuierlichen Absorption an der Grenze dieser Serie. Da die Summe $\sum_{i=1}^{\infty} f_i$ einzeln berechnet werden kann, so erlaubt die Beziehung (8), f_{kont} zu bestimmen. Zur Berechnung der Summe $\sum_{i=1}^{\infty} f_i$ zerlegen wir die Summe $\sum_{i=2}^{\infty} f_i$ in zwei Teile und berechnen sie in den Einheiten der Tabelle 1. Die Summe $\sum_{i=2}^{12} f_i$ wird durch Summierung aus Tabelle 1 erhalten. Sie ist gleich 2,63. Zur Berechnung der Summe $\sum_{i=13}^{\infty} f_i$ nehmen wir an, daß vom zwölften Gliede der Hauptserie des Lithiums an die Übergangswahrscheinlichkeiten dem Gesetz $A_n = \frac{c}{n^3}$ folgen. Wir haben also

$$f_{13} = f_{12}\left(\frac{13}{14}\right)^3, \quad f_{14} = f_{12}\left(\frac{13}{15}\right)^3, \quad f_{15} = f_{12}\left(\frac{13}{16}\right)^3 \text{ usw.}$$

Daraus folgt

$$\sum_{i=13}^{\infty} f_i = f_{12}\,(13)^3 \sum_{n=13}^{\infty} \frac{1}{n^3}.$$

Setzen wir f_{12}, der Tabelle 1 entsprechend, gleich 0,0855 und berechnen wir die Summe $\sum_{n=13}^{\infty} \frac{1}{n^3}$ mittels der Eulerschen Formel, so erhalten wir:

$$\sum_{i=13}^{\infty} f_i = 0{,}213$$

und

$$\sum_{i=2}^{\infty} f_i = 2{,}843 \sim 2{,}9.$$

Der mögliche Fehler dieser Summe ist annähernd gleich 4% und ist zum größten Teil durch die Versuchsfehler in den Verhältnissen f_i/f_{i+1} für die ersten Glieder bedingt. Da f_1 gleich 100 gesetzt ist, so kann das letzte Ergebnis folgendermaßen ausgedrückt werden. *Die Zahl der Dispersionszentren aller Glieder der Hauptserie des Lithiums vom zweiten an beträgt 2,9% der Zahl des ersten.*

Da nach den letzten Berechnungen Trumpys $f_1 = 0{,}75$, so ist

$$\sum_{i=1}^{\infty} f_i = 0{,}77,$$

woraus folgt $f_{kont} = 0{,}23$, d. h. daß 23% der gesamten Atome an der kontinuierlichen Absorption beteiligt sind. Nach den Berechnungen von Trumpy* ist $f_{kont} = 0{,}24$, nach denen von Hargreaves** 0,256. Somit

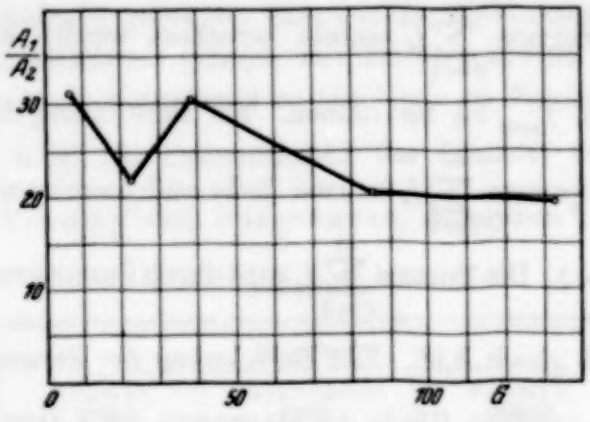


Fig. 7.

stimmt unser Wert für f_{kont} mit den theoretisch berechneten bis auf 10% überein.

Betrachten wir noch den Gang der Verhältnisse f_1/f_2 und A_1/A_2 für die Alkalien in Abhängigkeit von dem Atomgewicht. In Tabelle 7 ist das dazu gehörige Material zusammengefaßt.

In der Fig. 7 ist der Gang des Verhältnisses A_1/A_2 graphisch dargestellt. Längs der Abszissenachse sind die Atomgewichte aufgetragen;

Tabelle 7.

Element	Atomnummer	Atomgewicht	$f_1 : f_2$	$A_1 : A_2$	Name des Beobachters und Jahreszahl
Li . . .	3	6,9	136,5	31,4	Filippov (vorliegende Arbeit)
Na . . .	11	23,0	69,5	21,8	Filippov u. Prokofjew, 1929***
K . . .	19	39,1	111,5	30,3	Prokofjew u. Gamow, 1927****
Rb . . .	37	85,5	70,3	20,3	Roschdestwensky, 1915 †
Cs . . .	55	132,8	69,0	19,2	Minkowski und Mühlenbruch, 1930 ††

* B. Trumpy, ZS. f. Phys. **54**, 372, 1929.
** J. Hargreaves, l. c.
*** A. Filippov u. W. Prokofjew, l. c.
**** W. Prokofjew u. G. Gamow, ZS. f. Phys. **44**, 887, 1927.
† D. Roschdestwensky, l. c.
†† R. Minkowski u. W. Mühlenbruch, l. c.

längs der Ordinatenachse die Verhältnisse der Übergangswahrscheinlichkeiten. Wie aus der Tabelle und der graphischen Darstellung folgt, ist der Gang der Verhältnisse f_1/f_2 und A_1/A_2 ungleichmäßig.

Es ist für mich eine angenehme Pflicht, zum Schluß dem Direktor des Optischen Staatsinstituts, Herrn Prof. D. Roschdestwensky für das beständige Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, und seine wertvollen Ratschläge meinen innigen Dank auszusprechen. Auch möchte ich dem Leiter der Optischen Werkstätten Herrn J. Alexandrov und dem Meister Herrn J. Wladimirov für ihre Mühe bei der Anfertigung von planparallelen Flußspatplatten höchster Qualität herzlich Dank sagen.

Leningrad, Optisches Staatsinstitut, Januar 1931.

Fluoreszenz und Absorption des Phosphordampfes.

Von **A. Jakowlewa** in Leningrad.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1931.)

Die Fluoreszenz- und Absorptionsspektra des überhitzten Phosphordampfes, die dem P_2-Molekül angehören, werden beschrieben und analysiert. Die Dissoziationswärme des P_2-Moleküls ergibt sich als etwa 120 kcal/Mol (5,2 Volt). Die Konvergenzfrequenz des angeregten Zustandes des P_2-Moleküls entspricht dem Zerfall $P\,(^2D) + P\,(^2D)$.

Von den Molekülspektren der Elemente der fünften Gruppe des periodischen Systems ist nur das N_2-Spektrum eingehend analysiert worden*. Es sind auch einige Beobachtungen über die Fluoreszenz und Absorption von As_2-, Sb_2- und Bi_2-Molekülen vorhanden**. Über die Fluoreszenz des Phosphordampfes gab es bisher nur eine flüchtige Andeutung in einer Arbeit von Diestelmeier***. Die Absorption des Phosphordampfes erwies sich nach Angaben von Purvis****, wie auch von Dobbie und Fox† als kontinuierlich. Im Geisslerrohr hat Geuter†† einen Teil (im langwelligen Ultraviolett) des Emissionsspektrums vom P_2-Molekül beobachtet und mit großer Dispersion (Gitter) analysiert. Der Zweck der vorliegenden Arbeit, über die eine vorläufige Notiz schon erschienen ist†††, war die Beobachtung der Fluoreszenz und Absorption des Phosphordampfes. Dies ermöglichte eine Vervollständigung der Angaben von Geuter nach kurzen Wellenlängen hin, woraus das Niveauschema der Schwingungsquanten und die Dissoziationswärme des P_2-Moleküls, als Endergebnis erhalten wurden††††.

---

* R. T. Birge u. J. J. Hopfield, Astrophys. Journ. **68**, 257, 1928.

** As_2: J. C. McLennan, J. F. T. Joung u. H. J. C. Ireton, Trans. Roy. Soc. Canada **3**, 131, 1919; A. E. Ruark, F. L. Mohler, P. D. Foote, R. L. Chenault, Scient. Pap. Bur. of Stand. **19**, 463, 1924 (Nr. 490); B. Rosen, ZS. f. Phys. **43**, 69, 1927. Sb_2: W. Grotrian, ZS. f. Phys. **18**, 169, 1923; A. E. Ruark, F. L. Mohler, P. D. Foote, R. L. Chenault, l. c. Bi_2: W. Grotrian, l. c.; A. E. Ruark, F. L. Mohler, P. D. Foote, R. L. Chenault, l. c.; Rangadhoma Rao, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 760, 1925; J. C. McLennan, J. Walerstein u. H. G. Smith, Phil. Mag. **3**, 390, 1927; Phys. Rev. **29**, 208, 1927.

*** F. Diestelmeier, ZS. f. wiss. Photogr. **15**, 25, 1916.

**** J. E. Purvis, Proc. Cambridge Phil. Soc. **21**, 566, 1923.

† J. J. Dobbie u. J. J. Fox, Proc. Roy. Soc. **98**, 147, 1920.

†† P. Geuter, ZS. f. wiss. Photogr. **7**, 1, 1907.

††† A. Jakowlewa u. A. Terenin, Nature **124**, 337, 1929.

†††† Inzwischen ist eine Notiz von G. Herzberg (Nature **126**, 239, 1930) erschienen, die im wesentlichen mit dem Ergebnis dieser Arbeit in Übereinstimmung ist.

Druck und Dissoziation des Phosphordampfes. Von den drei Modifikationen des Phosphors, der weißen, roten und violetten, können die beiden ersten zusammen eine Reihe von festen Lösungen bilden. Die unstabilste weiße Modifikation gibt den höchsten Sättigungsdampfdruck, der meistens gemessen wurde. Diese Angaben beziehen sich leider nur auf hohe Temperaturen und Drucke. Die zuverlässigsten Werte sind die von D. McRay und v. Voorhis*. Durch Extrapolation auf niedrige Temperaturen werden von ihnen die Werte der Tabelle 1 erhalten.

Tabelle 1.

Der Sättigungsdruck des Dampfes von weißem Phosphor — nach McRay u. v. Voorhis.

t °C	P mm Hg		t °C	P mm Hg
0°	0,007	extrapoliert	70°	0,823
10	0,016		80	1,39
20	0,035		90	2,28
30	0,071		100	3,63
40	0,139		150	27,2
50	0,262		200	132,8 extrap.
60	0,472			

Der Dampfdruck des roten Phosphors, wie auch der violetten Modifikation, ist sehr klein und bei Zimmertemperatur praktisch Null**. Eine Lösung von weißem und rotem Phosphor soll theoretisch einen niedrigeren Sättigungsdampfdruck zeigen, als den des Lösungsmittels, d. h. des weißen Phosphors.

Wie Preuner und Brockmöller*** und auch Stock, Gibson und Stamm**** gezeigt haben, besteht der Phosphordampf bei Zimmertemperatur aus vieratomigen Molekülen, die mit Steigerung der Temperatur zuerst in zweiatomige Moleküle und dann in Atome zerfallen. Die Dissoziation der vieratomigen Moleküle wird bei hohen Dampfdrucken (etwa 600 mm) bei 900° C bemerkbar. Man kann ihre Daten benutzen, um durch Extrapolation den Dissoziationsgrad bei kleinen Dampfdrucken abzuschätzen. In der Tabelle 2 sind diese Werte für die Temperatur 900° C aufgeführt. Wenn man somit den Phosphordampf mit dem Sättigungsdruck bei 20° C auf 900° C erhitzt, so erhält man praktisch nur zweiatomige

* D. McRay u. C. C. v. Voorhis, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 547, 1921.
** A. Smits u. S. C. Bokhorst, ZS. f. phys. Chem. **91**, 249, 756, 1916; A. Smits, G. Meyer u. R. Ph. Beck, Proc. Amsterdam **18**, 992, 1915; A. Siemens, Arbeit. a. d. Reichsgesundheitsamt **42**, 2, 1906.
*** G. Preuner u. W. Brockmöller, ZS. f. phys. Chem. **81**, 129, 1913.
**** A. Stock, G. Gibson u. E. Stamm, Ber. d. chem. Ges. **45**, 3527, 1912.

Moleküle. Die weiter beschriebenen Versuche zeigen, daß eine Erhitzung des Dampfes von 0,5 mm Druck auf 600 bis 700° C schon zur Beobachtung der Fluoreszenz und Absorption von P_2-Molekülen genügt.

Tabelle 2.

Temperatur des Dampfes 900° C. Partialdrucke in Millimetern der P_4-Moleküle $= p_4$, der P_2-Moleküle $= p_2$.

p_2	p_4	$p = p_2 + p_4$	$\alpha = \frac{p_2}{p}$
0,01	0,001	0,01	1
0,05	0,025	0,08	0,6
0,1	0,1	0,2	0,5
0,5	2,5	3,0	0,17
1	10	11	0,09

Optische Anregung des Phosphordampfes.

Nach erfolglosen Versuchen mit dem roten Phosphor wurde in dieser Arbeit weißer Phosphor angewandt. Da er unter Wasser aufbewahrt wird, so wird eine sorgfältige Trocknung nötig. Zu diesem Zweck wurde ein Stück weißen Phosphors erstens im Spiritus geschmolzen und nachher im Vakuum über eine lange Schicht von P_2O_5 bei 40 bis 50° C überdestilliert. Nachher wurde der P_2O_5-Behälter abgeschmolzen und der Phosphor nach zweimaliger Destillation im Hochvakuum in das entgaste Versuchsgefäß eingeführt, worauf dies abgeschmolzen wurde. Das Quarzgefäß war von der üblichen zylindrischen Form mit angeschweißtem Planfenster und langem Ansatzrohr, in dem sich der Bodenkörper befand. Mit Hilfe von Öfen konnten Temperatur und Druck des Dampfes unabhängig voneinander reguliert werden. Die Beobachtung erfolgte von der Seite des Planfensters. Die Temperatur des Dampfes bei den Versuchen war meistens 600 bis 700° C, das Ansatzrohr wurde auf 40 bis 60° C gehalten, was einem Dampfdruck von etwa 0,1 mm entspricht*.

Als Lichtquellen wurden kondensierte Funken von verschiedenen Metallen, und die Hg- und Fe-Bogen benutzt. Eine sichtbare Fluoreszenz

* Bei lang andauernden Versuchen wird ein allmählicher Übergang des weißen Phosphors in die rote und violette Modifikation beobachtet. Dabei sinkt die Intensität der Fluoreszenz so stark, daß eine Erhitzung bis 250° C zu keinem beobachtbaren Leuchten führt. Wenn man bis 280° C (Siedepunkt des weißen Phosphors) erhitzt und nachher bis auf niedrige Temperaturen abkühlt, bekommt man die Leuchterscheinung mit voller Intensität wieder. Offenbar wird bei dieser Temperatur ein Teil des roten Phosphors in die weiße Modifikation zurückverwandelt, oder ihre Lösung zerstört.

wurde in keinem dieser Fälle wahrgenommen, aber die Aufnahmen mit einer Quarzlinsenkamera haben auf dem Wege des erregenden Lichtbündels (Erregung mit den Funken) ein Volumenleuchten aufgedeckt, das bei einem Dampfdruck von 0,8 mm in ein Oberflächenleuchten übergeht.

Um zu entscheiden, in welchem Spektralgebiet die Erregung erfolgt, wurde das Licht der Al-, Zn-, Cd-Funken in vertikaler Richtung spektral zerlegt und die monochromatischen Bündel in das Gefäß projiziert. Die ganze Erscheinung wurde photographiert (vgl. Fig. 1). In der Tabelle 3 sind die Wellenlängen der starken Funkenlinien, die ein merkliches Leuchten erregen, aufgeführt. Zur Aufnahme des Spektrums des Leuchtens wurden zwei Spektrographen angewandt: ein kleiner Quarzspektrograph von Fuess (1 : 5) mit einer Dispersion von 19 Å/mm für λ 2200 Å und 50 Å/mm für λ 2900 Å, und ein alter umgebauter Quarzspektrograph von Hilger (1 : 7),

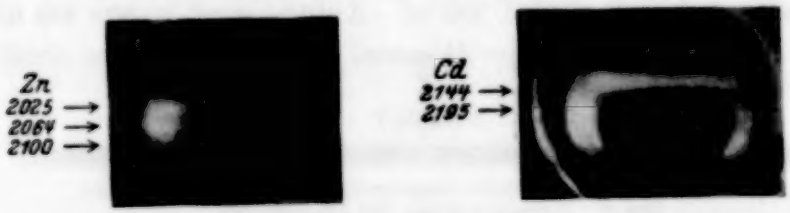


Fig. 1. Fluoreszenz des Phosphordampfes bei monochromatischer Anregung.

der eine gute Abbildung gab, aber zu lichtschwach war. Seine Dispersion war 4 bis 5 Å/mm für λ 2000 Å und 15 Å/mm für 2300 Å. Als Vergleichslichtquelle wurde der Eisenbogen und für das Gebiet unterhalb 2300 Å der Ni-Funke benutzt. Der Fehler der Wellenlängenbestimmung hängt von dem Aussehen (der Schärfe) der Banden ab und steigt offenbar mit Verminderung der Dispersion an. Für scharfe Banden im kurzwelligen Gebiet beträgt er 0,1 bis 0,2 Å; für unscharfe und schwache Banden im langwelligen Gebiet steigt der Fehler bis auf 5 Å.

Tabelle 3.

Linien, welche die Fluoreszenz im Phosphordampf erregen.

Element	Erregende Linien		Element	Erregende Linien	
	λ Å	ν cm^{-1}		λ Å	ν cm^{-1}
Al	1935,2	51 658	Zn . . .	2025,5	49 355
	1989,8	50 256		2064,3	48 427
Cd	2144,4	46 618		2100,6	47 602
	2194,6	45 550			

Resonanzspektra des P_2. Die Fe-, Ni- und Cu-Funken geben, infolge des Linienreichtums des erregenden Lichtes, ein kompliziertes Fluoreszenzspektrum, in welchem etwaige Resonanzfolgen schwer zu entwirren sind. Der Cd-Funke gibt zwei Serien (Fig. 2), welche durch die Linien 2144 Å und 2195 Å erregt werden und von welchen die erste bedeutend intensiver ist. Diese erste Serie zeigt zwei anti-Stokessche Glieder und besteht aus schmalen Banden mit unscharfen Kanten und Andeutungen auf Abschattierung nach Rot. Die Breite der Banden ändert sich von 30 bis 80 cm^{-1}. Sie zeigen keine feine Struktur. Die Intensitätsverteilung längs

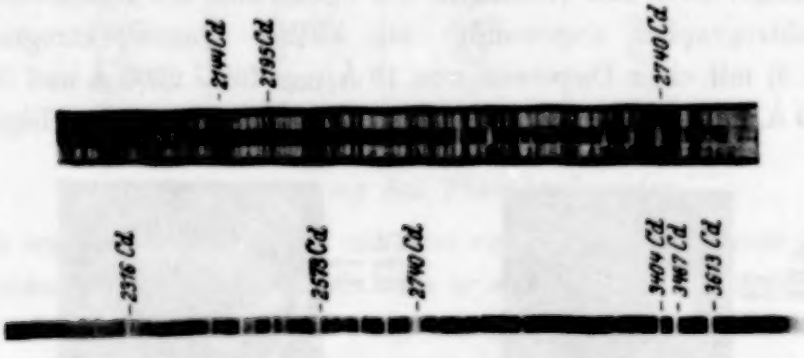


Fig. 2. Resonanzserien bei Cd-Anregung.

der Serie ist inkonstant und unregelmäßig. In der Tabelle 4 sind die Bandenkanten aufgeführt und eine angenäherte Schätzung der relativen Intensität angegeben. Die erregende Linie ist mit *R* bezeichnet.

Tabelle 4.

Die Resonanzserie der Cd-*Linie* 2144,4 Å (46618 cm^{-1}).

n	λ Å	ν cm^{-1}		J	n	λ Å	ν cm^{-1}		J
— 2	2074,2	48 196	*775*	2	10	—	—		—
— 1	2108,1	47 421	*772*	4	11	2592,4	38 563	*700*	3
0	2143,0	46 649	*764*	*R*	12	2640,3	37 863	*687*	3
1	2178,7	45 885	*756*	3	13	2689,1	37 176	*680*	5
2	2215,2	45 129	*758*	1	14	2739,2	36 496	*687*	5
3	2253,0	44 371	*753*	5	15	2791,8	35 809	*671*	5
4	2291,9	43 618	*748*	5	16	2845,1	35 138	*675*	4
5	2331,9	42 870	*676*	4	17	2900,8	34 463	*661*	1
6	2369,3	42 194	*765*	3	18	2957,5	33 802		0
7	2413,6	41 429	*738*	5	19	—	—		—
8	2456,8	40 691	*708*	5	20	3088,7	32 419		3
9	2500,7	39 983		5					

Im Spektralgebiet, wo das Fluoreszenzspektrum mit dem Emissionsspektrum von Geuter zusammenfällt, kann man eine Reihe von Ko-

inzidenzen zwischen den Bandenkanten der beiden Spektren feststellen. Die Resonanzserie ist in der Tabelle 4 gegeben. Die Übereinstimmung ist aus der Tabelle 5 zu ersehen.

Tabelle 5.

Resonanzserie ν cm^{-1}	Geuter ν cm^{-1}	$\Delta\nu$	Resonanzserie ν cm^{-1}	Geuter ν cm^{-1}	$\Delta\nu$
37 176	37 174	− 2	35 138	35 139	+ 1
36 496	36 492	− 4	34 463	34 469	+ 6
35 809	35 815	+ 6	35 802	33 806	+ 4

Die zweite Resonanzserie, die von der Cd-Linie 2195 Å ihren Ausgang nimmt, ist bedeutend weniger intensiv. Sie hat drei anti-Stokessche und neun normale Glieder. Das Aussehen und die Breite der Banden sind denen in der ersten Serie ähnlich. In der Tabelle 6 sind die Bandenkanten dieser Serie mit angenäherten Intensitätsangaben aufgeführt.

Tabelle 6.

Resonanzserie der Cd-*Linie* 2194,6 Å (45550 cm^{-1}).

n	λ Å	ν cm^{-1}		J
− 3	2090,0	47 832	*766*	2
− 2	2124,0	47 066	*760*	2
− 1	2154,2	46 306	*739*	2
0	2193,9	45 567	*738*	*R*
1	2230,0	44 829	*753*	2
2	2268,1	44 076	*797*	1
3	2309,9	43 279	*692*	0
4	2375,3	42 587	*745*	1
5	2389,2	41 842	*653*	2
6	2427,1	41 189	*737*	2
7	2471,3	40 452	*712*	1
8	2515,6	39 740	*691*	1
9	2560,1	39 049		0

Der Al-Funke liefert zwei Resonanzserien (vgl. Fig. 3). Die Linie 1935 Å gibt eine intensive und sehr lange Resonanzserie, ohne anti-Stokessche Glieder, die im ganzen etwa 30 Banden enthält. Manche Serienglieder zeigen eine Linienstruktur meistens in Gestalt eines Tripletts, dessen Aufspaltung mit der Gliedernummer wächst. Für die nullte Resonanzlinie ist diese Aufspaltung $\Delta\nu = 20\ cm^{-1}$, für die 22. gleich 62 cm^{-1}. Die ersten fünf Glieder außer dem nullten weisen keine solche Struktur auf; zwar ist das dritte Glied ein Dublett, aber seine Komponenten haben mehr das Aussehen von Banden, als von Linien. Es ist möglich, daß die

Abwesenheit einer Struktur durch die Schwäche des Spektrums in diesem Gebiet (kleine Empfindlichkeit der mit Öl sensibilisierten Platte) bedingt ist. Um eine Auflösung der Struktur nachzuweisen, wurde dies Gebiet mit dem Hilgerschen Spektrographen 48 Stunden lang exponiert, aber ohne Erfolg: die Banden blieben sehr schwach*. Das Intensitätsverhältnis der Komponenten ist in den Banden nicht konstant. Meistens ist die kurzwellige Linie die schwächste, die mittlere die breiteste und intensivste von allen. In der Tabelle 7 ist diese Serie mit den Wellenzahlen der einzelnen Linien des Tripletts ausgeführt. Wenn das Serienglied keine Struktur aufweist, wird nur seine Kante angegeben. Das 13. Serienglied besteht aus vier Linien, von denen die zwei mittleren nahezu zusammenfallen. Das 16. Glied ist eines der intensivsten, hat aber keine Struktur, vielleicht

Fig. 3. Resonanzserien bei Al-Anregung.

wegen der Schwäche der Begleitlinien. Die erregende Linie ist wie früher mit R bezeichnet und ohne Intensitätsangabe. Die Intensitäten sind in Klammern gesetzt.

Ein Vergleich mit den Geuterschen Angaben führt auch hier zur befriedigenden Übereinstimmung (vgl. Tabelle 8).

Die Linie 1990 Å des Al gibt eine schwache Resonanzserie, die nicht weit verfolgt werden kann (vgl. Tabelle 9). Sie hat nur ein Glied in der Nähe der erregenden Linie und einige, die weit von ihr entfernt sind. Es gelingt nicht, diese Serie mit den Serien des Geuterschen Spektrums zur Deckung zu bringen, obwohl die fünf letzten Glieder im Bereich dieses Spektrums liegen. Die Banden dieser Serie haben keine Linienstruktur und sind dem Aussehen nach den Cd-Resonanzserien ähnlich.

Der Zn-Funke gibt einige Resonanzserien, die einander unentwirrbar überdecken. Auf der Aufnahme der Fig. 4 ist im Gebiet der größeren Dispersion eine Linienstruktur der Banden bemerkbar: sie bestehen aus zahlreichen feinen Linien, etwa 50 cm^{-1} voneinander entfernt. Im allgemeinen sind diese Banden bis 250 cm^{-1} breit, vielleicht wegen ihrer

* Herrn N. Kalabuchow möchte ich an dieser Stelle für seine bereitwillige Hilfe bei der Ausführung dieses Experiments meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Tabelle 7.

Resonanzserie der Al-*Linie* 1935,2 Å (51658 cm^{-1}).

n	ν cm^{-1}	$\Delta\nu$	ν cm^{-1}	$\Delta\nu$	ν cm^{-1}
0	51 680 (1)	22	51 658 (*R*)	19	51 639 (2)
1	50 883 (2)	—	—	—	—
2	50 188 (2)	83	50 105 (2)	—	—
3	49 403 (5)	—	—	—	—
4	48 666 (4)	—	—	—	—
5	47 880 (5)	—	—	—	—
6	47 117 (3)	24	47 093 (5)	31	47 062 (3)
7	46 370 (1)	—	—	—	—
8	45 646 (1)	30	45 616 (3)	27	45 589 (3)
9	45 017 (1)	57	44 960 (1)	54	44 906 (1)
10	44 246 (2)	30	44 216 (4)	33	44 183 (3)
11	43 508 (0)	22	43 471 (3)	50	43 441 (2)
12	42 830 (3)	48	42 782 (5)	51	42 731 (4)
13	42 117 (3)	44/67	42 073/50 (5/5)	55/32	42 018 (4)
14	41 416 (0)	45	41 371 (2)	58	41 313 (2)
15	40 708 (3)	40	40 668 (5)	51	40 617 (3)
16	39 998 (5)	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—
18	38 676 (2)	75	38 601 (5)	52	38 549 (4)
19	37 974 (3)	55	37 929 (5)	59	37 870 (4)
20	—	—	—	—	—
21	36 659 (5)	61	—	—	—
22	36 006 (4)	61	35 945 (5)	62	35 883 (5)
23	35 373 (3)				
24	34 746 (5)				
25	34 102 (5)				
26	33 495 (5)				
27	32 775 (4)				
28	32 162 (4)				
29	31 646 (3)				
30	31 049 (2)				
31	30 444 (1)				
32	29 845 (1)				
33	29 255 (0)				

Tabelle 8.

Resonanzserie ν cm^{-1}	Geuter ν cm^{-1}	$\Delta\nu$	Resonanzserie ν cm^{-1}	Geuter ν cm^{-1}	$\Delta\nu$
36 659	36 684	+ 25	32 775	32 762	— 13
36 006	36 022	+ 16	32 162	—	—
35 373	35 373	0	31 646	31 655	+ 9
34 746	34 741	— 5	31 049	31 043	— 6
34 102	34 111	+ 9	30 444	30 441	— 3
33 495	33 491	— 4	29 845	29 840	— 5

Überlagerung. Die Analyse dieses Spektrums ist sehr schwierig und nicht eindeutig, deshalb wird sie hier nicht angeführt.

Tabelle 9.

Resonanzserie der Al-*Linie* 1989,8 Å (50246 cm^{-1}).

λ Å	ν cm^{-1}	J	λ Å	ν cm^{-1}	J
1989,8	50 246	*R*	2992,3	32 409	2
:	:		3050,5	32 777	5
2052,0	48 717	0	3108,4	32 162	4
:	:	:	3170,0	31 537	3
2830,4	35 320	3			

Alle die beobachteten Serien geben innerhalb der Messungsfehler dieselbe Folge der Schwingungsquanten des normalen Elektronenzustandes des $^1P_2$-Moleküls. Die Intensitätsverteilung in den Serien wurde nicht

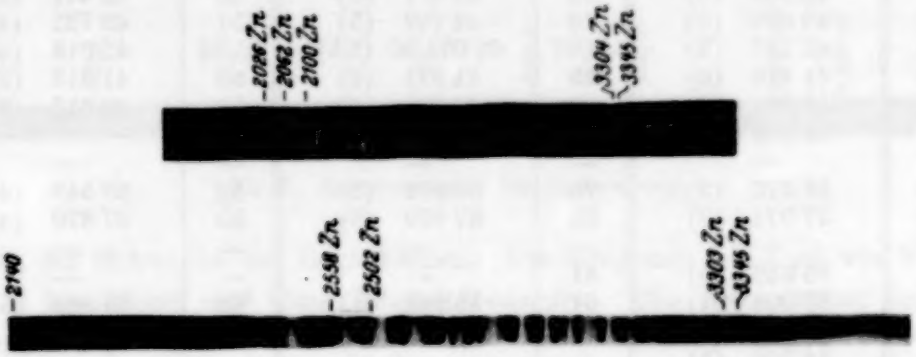


Fig. 4. Resonanzserien bei Zn-Anregung.

untersucht, sie ist für verschiedene Serien verschieden. Ein ähnliches Resultat erhielt Rosen* für die Moleküle der VI-Gruppe des periodischen Systems.

Die Frage der Linienstruktur der Banden bleibt offen. Der Größenordnung der Linienabstände nach kann sie durch die Rotationsstruktur der Banden erklärt werden. Nach der Morseschen Formel** ist nämlich dieser Abstand gleich 0,8 cm^{-1} für den normalen und 0,6 cm^{-1} für den erregten Elektronenzustand. Die Abwesenheit dieser Struktur in den Cd-Resonanzserien kann man durch den Umstand erklären, daß die breite

* B. Rosen, ZS. f. Phys. **43**, 69, 1927.

** Nach der Formel von Morse (Phys. Rev. **34**, 57, 1929): $\omega_0 r_0^2 = 3000$ Å cm^{-1}, kann man die Gleichgewichtslage der Kerne abschätzen, wenn die Größe des Schwingungsquants bekannt ist. Die Analyse des Molekülspektrums von P_2 (vgl. weiter unten) gibt $\omega_0'' = 777\ cm^{-1}$; daraus $r_0 = 1{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm und J'' (Trägheitsmoment) $= 6{,}36 \cdot 10^{-39}$ g/cm². In ähnlicher Weise erhält man für das angeregte Molekül $\omega_0' = 469\ cm^{-1}$; $r_0' = 1{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm und $J' = 8{,}92 \cdot 10^{-39}$ g/cm².

erregende Funkenlinie nahe an die nullte Linie der Bande fällt, wo die Struktur sehr eng ist. Umgekehrt fallen die Al-Linie und einige Zn-Linien weit von der nullten Linie der Bande, wo die Rotationsstruktur der Bande weiter auseinandergeht. Deshalb erhält man hier eine Linienstruktur in den Resonanzserien. Es ist jedoch sonderbar, daß die Aufspaltung des Tripletts beim Al ständig mit der Bandennummer zunimmt, was bei dem üblichen Rotationsdublett nicht auftreten dürfte.

Die Aufspaltung könnte auch durch andere Ursachen hervorgerufen werden, z. B. durch die Isotopie des Phosphors. In diesem Falle würde die Aufspaltung tatsächlich mit der Bandennummer wachsen. Dann dürfte man aber dasselbe Aussehen bei allen Serien finden, was nicht der Fall ist. Außerdem werden von Aston* keine Isotope für Phosphor nachgewiesen. Deshalb ist diese Möglichkeit zweifelhaft.

Die Absorption des Phosphordampfes.

Um das Niveauschema des P_2-Moleküls zu vervollständigen, wurde auch das Absorptionsspektrum untersucht. Dafür wurde das Licht einer Wasserstoffentladungsröhre** mittels eines totalreflektierenden Prismas aus Quarzglas, das im Ofen angeordnet war, längs dem 7 cm langen Resonanzgefäß geschickt. Die Aufnahmen wurden mit dem Hilgerschen Spektrograph ausgeführt und dauerten 10 bis 20 Minuten. Bei Steigerung des Dampfdrucks des Phosphors erscheint eine kontinuierliche Absorption, die schon von Purvis und Dobbie und Fox*** beobachtet wurde. Wenn man den Dampfdruck genügend niedrig hält und das Gefäß bis auf 500° C erhitzt, erscheint eine diskrete Bandenabsorption. Dabei erscheinen mit steigender Temperatur gesetzmäßig nacheinander die Serien, die von nullten, ersten usw. Schwingungsniveaus ihren Ausgang nehmen. Wenn man den Dampfdruck steigert, setzt eine kontinuierliche Absorption von der Seite der kurzen Wellen ein. Leider ist das Absorptionsspektrum des P_2-Moleküls in einem Spektralgebiet gelegen, wo die Luftabsorption schon störend wirkt. Die Konvergenzstelle des Spektrums soll im Flußspatultraviolett bei der Wellenlänge etwa 1500 Å liegen. Die Prädissoziationsgrenze, wenn eine solche vorhanden ist, liegt auch in dem wenig zugänglichen Gebiet von Wellenlängen kürzer als 1936 Å.

Das Absorptionsspektrum besteht aus einer Reihe von schmalen Banden von unaufgelöster Rotationsstruktur (Fig. 5). Die Breite der Banden

* W. F. Aston, Phil. Mag. **40**, 628, 1920.
** D. Chalonge u. M. Lambrey, Revue d'Opt. **8**, 321, 1929.
*** J. G. Dobbie u. J. J. Fox, l. c.; J. E. Purvis, l. c.

beträgt etwa 30 bis 60 cm^{-1}. In der Tabelle 12 sind die Banden in üblicher Weise nach Schwingungsniveaus verteilt. Diese Verteilung wird auch durch die Übereinstimmung der Bandenkanten mit den Banden der Cd (2144 Å)-Resonanzserie gesichert (vgl. Tabelle 10).

Tabelle 10.

Absorption ν cm^{-1}	Resonanz ν cm^{-1}	$\Delta\nu$
48 196	48 196	0
47 421	47 401	+20
46 649	46 647	+ 2
45 885	45 876	+ 9

Aus den Linien, die die Fluoreszenz des Phosphordampfes erregen, werden alle, außer der Al-Linie 1990 Å, eingeordnet. Diese letzte Linie muß man etwas unsicher durch Extrapolation dem Übergang $v'' = 3$, $v' = 13$ oder $v'' = 4$, $v' = 14$ zuschreiben. In der Tabelle 11 ist diese

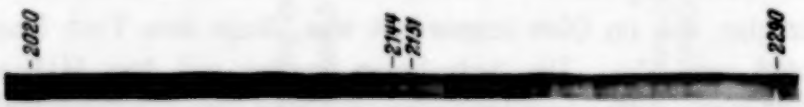


Fig. 5. Absorption des P_2-Dampfes (positiv).

Einordnung gegeben. Die Absorptionsbande 49382 hat die Bedeutung ($v'' = 3$, $v' = 11$), weil sie in der Al-Resonanzserie ($\lambda = 1936$ Å), welche von $v' = 11$ ausgeht, mit der breiten Bande 49403 bis 49350 koinzidiert. Um ein angenähertes Bild der Intensitätsverteilungen zu erhalten, werden in der Tabelle 12 grobe Intensitätsschätzungen der Banden angeführt.

Tabelle 11.

Erregende Linien			$v'' - v'$	Absorption ν cm^{-1}	$\Delta\nu$
	λ Å	ν cm^{-1}			
Cd	2144,4	46 618	2 — 3	46 649	
	2194,6	45 552	4 — 4	45 606	
Zn	2025,5	49 355	3 —11	49 382	
	2064,3	48 427	2 — 7	48 439	
	2100,6	47 602	3 — 7	47 669	
Al	1935,2	51 658	0 —11	—	
	1989,8	50 246	3 —13		
			4 —14	—	

Tabelle 12.

Absorptionsspektrum des P_2-Moleküls.

v' \ v''	0	Δν	1	Δν	2	Δν	3	Δν	4	Δν	5	Δν	6
0	46 841 (0)	*817*	46 024 (3)	*800*	45 224 (2)	*736*	44 488 (2)		—		—		—
	433		*473*		*499*		*478*						
1	47 274 (2)	*777*	46 497 (5)	*774*	45 723 (4)	*757*	44 966 (3)	*763*	44 203 (4)		—		—
	459		*468*		*467*		*460*						
2	47 733 (4)	*768*	46 965 (4)	*775*	46 190 (5)	*764*	45 426 (2)		—		—		—
	463		*456*		*459*		*459*						
3	48 196 (5)	*775*	47 421 (6)	*772*	46 649 (5)	*764*	45 885 (1)		—		—		—
	450		*450*		*448*								
4	48 646 (5)	*775*	47 871 (4)	*774*	47 097 (5)		—		45 606 (2)		—		—
	454		*446*										
5	49 100 (5)	*783*	48 317 (5)		—		46 782 (3)		—		—		—
	440		*448*				*442*						
6	49 540 (2)	*775*	48 765 (4)		–		47 224 (2)		—		45 723 (4)	*751*	44 972 (3)
	441		*439*				*445*				*430*		
7	49 981 (3)	*777*	49 204 (1)	*765*	48 439 (2)	*770*	47 669 (3)	*744*	46 925 (4)	*772*	46 153 (3)		—
	449				*433*								
8	50 430 (3)		—		48 872		—		—		—		—
	445												
9	50 875 (2)		—		—		—		—		—		—
	412												
10	51 287 (1)		—		—		48 974 (3)		—		—		—
							408						
11	—		—		—		49 382 (3)		—		—		—

Man sieht, daß bestimmte Übergänge herausfallen, eine Erscheinung, die bei anderen Molekülen, wie z. B. N_2*, auch beobachtet wird.

Auf Grund der Fluoreszenz- und Absorptionsdaten wurde folgende Formel für das P_2-Bandenspektrum berechnet.

$$\nu = 46802 + 469{,}0\,v' - 1{,}95\,v'^2 - 0{,}0013\,v'^3 - (776{,}6\,v'' - 2{,}72\,v''^2 - 0{,}0068\,v''^3).$$

Die Formel, die bei $v' = \text{const}$ entsteht, wurde auf Grund der Linien der Cd (λ 2144,4 Å)-Resonanzserie berechnet, welche vorher mit Hilfe der

Tabelle 13.

v''	Beobachtet ν cm^{-1}	Berechnet ν cm^{-1}	$\Delta\nu$	v''	Beobachtet ν cm^{-1}	Berechnet ν cm^{-1}	$\Delta\nu$
0	48 196	48 195	+ 1	14	37 863	37 872	− 9
1	47 421	47 419	+ 3	15	37 176	37 179	− 3
2	46 649	46 649	0	16	36 496	36 492	+ 4
3	45 885	45 886	− 1	17	35 809	35 811	− 2
4	45 129	45 129	0	18	35 138	35 136	+ 2
5	44 371	44 378	− 7	19	34 467	34 467	0
6	43 618	43 632	−14	20	33 806	33 804	+ 2
7	42 870	42 891	−21	21	33 147	33 148	− 1
8	42 194	42 157	+37	22	32 498	32 497	+ 1
9	41 429	41 428	+ 1	23	31 854	31 855	− 1
10	40 691	40 705	−14	24	31 217	31 216	+ 1
11	39 983	39 988	− 5	25	30 586	30 585	+ 1
12	—	39 277	—	26	29 962	29 963	− 1
13	38 563	38 571	− 8				

Tabelle 14.

v'	$v''=0$		$v''=1$		$v''=2$		$v''=3$		$v''=4$	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
0	46 841	46 802	46 024	46 025	45 224	45 257	44 488	44 494	—	43 737
1	47 274	47 271	46 497	46 494	45 723	45 726	44 966	44 963	44 203	44 206
2	47 733	47 736	46 965	46 959	46 190	46 191	45 426	45 428	—	44 671
3	48 196	48 196	47 421	47 419	46 649	46 651	45 885	45 888	—	45 131
4	48 646	48 652	47 871	47 875	47 097	47 107	—	46 344	45 606	45 587
5	49 100	49 103	48 317	48 326	—	47 558	46 782	46 795	—	46 038
6	49 540	49 547	48 765	48 772	—	48 004	47 224	47 241	—	46 484
7	49 981	49 991	49 204	49 214	48 439	48 446	47 669	47 683	46 925	46 926
8	50 430	50 428	—	—	48 872	48 883	—	48 120	—	—
9	50 875	50 861	—	—	—	—	—	48 553	—	—
10	51 287	51 289	—	—	—	—	48 974	48 981	—	—
11	—	—	—	—	—	—	49 382	49 405	—	—

* R. T. Birge u. J. J. Hopfield, l. c.

genaueren Angaben von Geuter und den Daten der Absorption vervollständigt und korrigiert wurde. In der Tabelle 18 sind diese endgültigen Daten mit den nach der Formel berechneten verglichen. Die merkliche Diskrepanz in der Mitte ist auf die Ungenauigkeit der hier benutzten experimentellen Daten zurückzuführen, was aus der Streuung der Abweichungen zu ersehen ist.

In der Tabelle 14 wird das beobachtete Absorptionsspektrum mit dem berechneten verglichen. Eine Prüfung der Formel kann man auch mit den Genterschen Serien ausführen; auch dann erhält man eine befriedigende Übereinstimmung.

Berechnung der Dissoziationswärme.

Nach dem bekannten Verfahren ist die Dissoziationswärme D aus der Summe der Schwingungsquanten oder aus dem Integral

$$\int_0^{v_0} \omega_v \, dv$$

zu bestimmen, wo $\omega_v = d\nu/dv$.

In unserem Falle haben wir für den normalen Elektronenzustand des P_2-Moleküls die Formel

$$\omega_v'' = -\frac{\partial \nu}{\partial v''} = 776{,}6 - 5{,}44\, v'' - 0{,}0204\, v''^2.$$

Bei $\omega_0'' = 0$ gibt diese Formel $v_0'' = 103$.

Für die Dissoziationswärme bekommt man:

$$D = \int_0^{103} \omega_v'' \, dv'' = 49702{,}8 \text{ cm}^{-1}$$
$$= 5{,}4 \text{ Volt},$$
$$= 124 \text{ kcal/Mol}.$$

Nach demselben Verfahren erhält man für den erregten Elektronenzustand

$$\omega_v' = 469{,}0 - 3{,}9\, v' - 0{,}04\, v'^2,$$
$$v_0 = 70,$$
$$D = \int_0^{70} \omega_v' \, dv' = 18702 \text{ cm}^{-1}$$
$$= 2{,}3 \text{ Volt},$$
$$= 53 \text{ kcal/Mol}.$$

Dies Verfahren zur Berechnung der Dissoziationswärme durch Extrapolation des Ganges der Schwingungsquanten gibt bekanntlich Anlaß zu großen Fehlern von der Ordnung 1 — 0,5 Volt (25 — 10 kcal). Die für D erhaltenen Werte sind dabei meistens größer als die wirklichen. Wir erhalten somit:

$$D \leqq 5{,}4 \text{ Volt},$$
$$D' \leqq 2{,}3 \text{ Volt}.$$

Die Konvergenzstelle des angeregten Zustandes entspricht bekanntlich dem Zerfall des Moleküls in Atome von welchen sich mindestens eines im angeregten Zustand befinden muß. Um diesen Zustand zu erhalten, benutzt man die bekannte Gleichung

$$D + E_A = D' + E_M,$$

wo D die Dissoziationsenergie des normalen Zustandes des Moleküls, D' die des angeregten Zustandes, E_M die Anregungsenergie des Moleküls, E_A die des Atoms, nach dem Zerfall ist.

Wenn man in diese Gleichung die Werte E_M, D, D' einsetzt, so erhält man

$$E_A = 2{,}7 \text{ Volt}.$$

Das Phosphoratom hat ein Quadruplett- und ein Dublett-Seriensystem. Den Grundzustand bildet ein ^4S-Term, worüber erst ein ^2D-Term und danach ein ^2P-Term folgt. Die energetischen Abstände dieser zwei metastabilen Terme vom Grundterm sind nach McLennan* gleich:

$$^2D - {}^4S = 1{,}4 \text{ Volt},$$
$$^2P - {}^4S = 2{,}3 \text{ Volt}.$$

Von den beiden Anregungsstufen stimmt keine mit dem gefundenen Wert $E_A = 2{,}7$ Volt überein. Man erhält aber diese Übereinstimmung, wenn man annimmt, daß das P_2-Molekül an der Konvergenzstelle in zwei angeregte in ^2D befindliche metastabile Atome zerfällt; dann haben wir nämlich $2 \cdot 1{,}4 = 2{,}8$ Volt.

Ein ähnliches Verhalten haben wir im N_2-Molekül, für welches mehrere Elektronenniveaus mit entsprechenden Schwingungsquanten bekannt sind. Diese Niveaus werden von Birge und Hopfield** vorläufig mit X, A, a, B, b, C bezeichnet, von denen X der normale Zustand, A das nächste metastabile und a das übernächste Niveau ist. Zwischen a und X finden Übergänge statt, die einem im Vakuumultraviolett befindlichen Bandenspektrum entsprechen. Die Dissoziation des N_2-Moleküls im Zustand A gibt ein normales (^4S) und ein angeregtes (^2D) N-Atom, während die

* J. C. McLennan, J. C. McLay, Trans. Roy. Soc. Canada 21, 63, 1927.
** R. T. Birge u. J. J. Hopfield, l. c.

Dissoziation im Zustand a zwei angeregte N (^2D)-Atome gibt. Es liegt nahe, anzunehmen, daß der hier beobachtete Zustand des P_2-Moleküls dem a-Zustand des N_2-Moleküls analog ist und dieselbe Serienbezeichnung tragen muß.

In der vor kurzem erschienenen Notiz von Herzberg* wird auf den Umstand hingewiesen, daß das Molekülspektrum des Phosphors (im Entladungsrohr erzeugt) am Schwingungsquantum 425 cm^{-1} des angeregten Zustandes abbricht. Dasselbe Resultat kann man auch aus dem Spektrum von Geuter erhalten. Aus dem Niveauschema hat dies Schwingungsniveau die Quantenzahl $v' = 11$ und wird durch die Al-Linie 1935 Å und die Zn-Linie 2035 Å angeregt. Herzberg weist darauf hin, daß die Rotationsstruktur der Banden die von diesem Niveau ausgehen, linienärmer ist, als die der Banden, welche aus den tiefer gelegenen Niveaus stammen**. Daraus schließt er, daß eine Prädissoziationsgrenze des Phosphormoleküls vorliegt. In den hier untersuchten Fluoreszenz- und Absorptionsspektren wurden Übergänge, die auf höhere als dies gelegene Schwingungsniveaus hinzielen, oder davon ausgehen, nicht beobachtet, mit Ausnahme der Al-Linie 1990 Å, welche den Übergang 3 — 13 oder 4 — 14 gibt. Es ist aber schon darauf hingewiesen, daß diese Zuordnung unsicher ist. Wegen der Luftabsorption konnten die Absorptionsbeobachtungen leider nicht weiter fortgeführt werden. Somit widersprechen die Resultate dieser Arbeit nicht dem Schluß von Herzberg, aber die Frage verlangt weitere Untersuchung. Auf Grund dieser Annahmen erhält man die Prädissoziationsgrenze bei etwa 1935 Å oder 6,4 Volt. Wenn dabei das P_2-Molekül in ein normales (^4S) und ein angeregtes (^2D)-Phosphoratom zerfällt, erhält man für die normale Dissoziationsarbeit des P_2-Moleküls den Wert

$$D = 6{,}4 - 1{,}4 = 5 \text{ Volt}.$$

Der früher gefundene Wert $D \leqq 5{,}4$ Volt stimmt bei Berücksichtigung der Ungenauigkeit des Verfahrens genügend gut mit diesem Wert überein. So erhält man endgültig für das P_2-Molekül

$$\begin{aligned} D &= 5{,}2 \pm 0{,}2 \text{ Volt} \\ &= 120 \pm 6 \text{ kcal}. \\ D' &\leqq 2{,}3 \text{ Volt} \\ &\leqq 53 \text{ kcal}. \\ E_M &= 5{,}8 \text{ Volt (die Anregungsenergie des } P_2\text{-Moleküls}). \end{aligned}$$

* G. Herzberg, Nature **126**, 239, 1930.

** Durch diesen Umstand kann auch die Vereinfachung der Feinstruktur der durch die Al-Linie 1935 Å erregten Resonanzserie erklärt werden.

Was den letzten Wert anbetrifft, so wurde von Ruark, Mohler, Foote und Chenauld* nach der Elektronenstoßmethode die Anregungsspannung des P_2-Moleküls tatsächlich zu $5{,}8 \pm 0{,}1$ Volt ermittelt.

Diese Untersuchung ist auf Anregung von Herrn Prof. A. Terenin in seinem Laboratorium ausgeführt. Es sei mir gestattet, ihm für seine Leitung und sein Interesse für diese Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Leningrad, Physikalisches Institut der Universität.

* A. E. Ruark, P. D. Foote, F. L. Mohler u. R. L. Chenault, l. c.

Berichtigung

zur Arbeit: R. Hilsch und R. W. Pohl, Über die Lichtabsorption in einfachen Ionengittern und den elektrischen Nachweis des latenten Bildes*.

Seite 724, 11. Zeile von unten lies 100° statt 180°.
„ 725, 5. „ „ oben „ 206 „ 203.
12. „ „ „ „ 3,6 „ 6,3.
8. „ „ unten „ 206 „ 203.
„ 726, in Fig. 6 und 7 lies 10^{-6} statt 10^{-7}.
„ 727, 4. Zeile von unten lies $N = 1{,}31 \cdot 10^{13}$, entsprechend $1{,}27 \cdot 10^{-6}$ Watt sec eingestrahlten ...
„ 729, Tabelle 2 lies neben 206 mμ $3{,}0 \cdot 10^{-5}$ statt $3{,}0 \cdot 10^{-6}$.

* ZS. f. Phys. 68, 721—734, 1931.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Der Schwächungskoeffizient harter Röntgenstrahlen für Blei in Abhängigkeit von der Wellenlänge zwischen λ = ungefähr 0,12 und 0,02 Å.

Von **Robert Jaeger** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 14. April 1931.)

In der letzten Zeit konnten an Röntgenstrahlen Schwächungskoeffizienten in Blei mit Röhrenspannungen bis zu 400 kV aufwärts gemessen werden*. Stellt man die dabei gefundenen Werte mit den bisher bei weichen Strahlen gemessenen Zahlen zusammen, so gewinnt man ein Bild über den Verlauf des Schwächungskoeffizienten μ_{Pb} von dem Gebiet mittelharter Röntgenstrahlen an bis zur γ-Strahlung. Da die zur K-Absorptionsgrenze von Blei gehörige Anregungsspannung bei 82,5 kV liegt, kann man alle oberhalb dieser Spannung aufgenommenen Schwächungskoeffizienten μ_{Pb} für die Betrachtung verwenden. Es stehen in erster Linie die von S. J. M. Allen** an monochromatischer Strahlung gemessenen Werte zur Verfügung. Für diese gilt

$$\mu = \frac{1}{l} \cdot \ln \frac{J_0}{J}, \tag{1}$$

unabhängig von der Dicke l des Absorbenten, J_0 bedeutet die Ausgangsintensität, J die Intensität nach Einschalten des absorbierenden Mediums.

Diese Werte sind in eine Kurve, die μ_{Pb} als Funktion der Spannung darstellt, eingetragen worden (siehe Fig. 1). Die Spannung V ist nach dem Duane-Huntschen Gesetz $V_{kV} \cdot \lambda_{min\,Å} = 12{,}35$ aus der Wellenlänge λ_{min} berechnet. Die Allenschen Messungen reichen jedoch nicht über 150 kV hinaus, wohl weil die Isolierung monochromatischer Strahlen mit abnehmender Wellenlänge immer schwieriger wird. Es ist dann bequemer, einen Umweg einzuschlagen***, bei welchem die spektrale Zerlegung nicht erforderlich ist. Da der Schwächungskoeffizient mit zunehmender Wellenlänge stark ansteigt, so werden durch einen Absorbenten zunächst die langwelligeren Bestandteile einer inhomogenen Strahlung unterdrückt.

* H. Herrmann, u. R. Jaeger, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **41**, 426, 1930 und **42**, 115, 1930.

** S. J. M. Allen, Phys Rev. **24**, 1, 1924.

*** Vgl. C. G. Barkla u. Marg. P. White, Phil. Mag. **34**, 270, 1917 (E. Wagner, Jahrb. d. Rad. **16**, 111, 1920.)

Mit zunehmender Dicke des Absorbenten schrumpft das durchgelassene Spektrum somit immer mehr nach der kurzwelligen Grenze hin zusammen.

Bei einer inhomogenen Strahlung, mit der man es allgemein zu tun hat, gilt die Gleichung:

$$\int \mu \, dl = \ln \frac{J_0}{J}. \qquad (2)$$

Als Grenzwerte werden eingeführt für $l = 0$ der Wert μ_0, für $l = \infty$ der Endwert μ_∞. Dieser Endwert ist dadurch gegeben, daß bei fortschreitender Filterung der Strahlung schließlich nur noch die kürzeste Wellenlänge übrigbleiben muß. Das μ_∞ gehört also zu einer Wellenlänge λ_{min}, die aus dem Duane-Huntschen Gesetz folgt. Bei zunehmender Filterung einer heterogenen Strahlung fällt somit μ von einem Maximal-

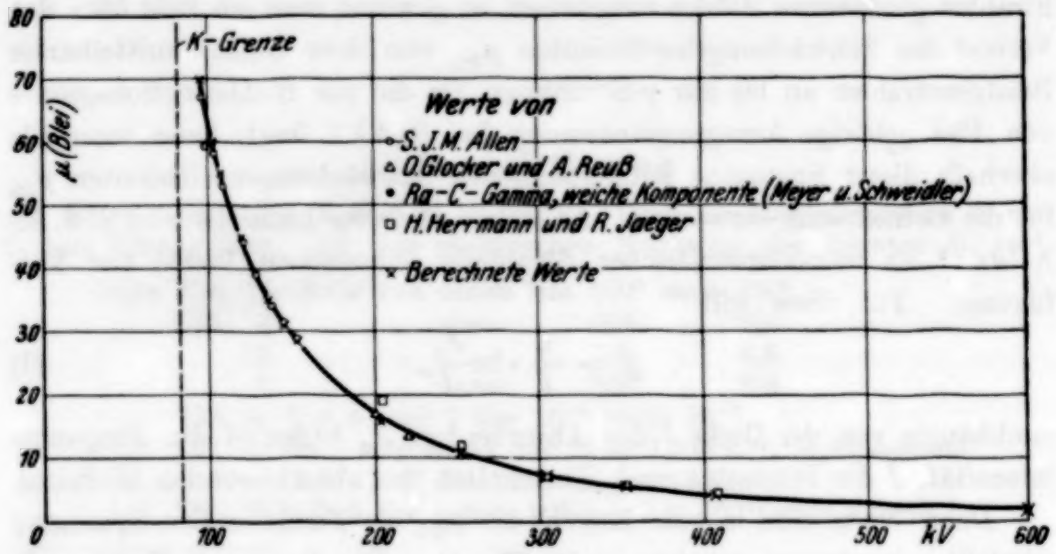


Fig. 1.
Schwächungskoeffizient μ (cm^{-1}) in Blei in Abhängigkeit von der Spannung zwischen 100 und 600 kV, beob. u. ber.

wert μ_0 an, der durch die Vorfilterung, z. B. durch die Röhrenwand, gegeben ist, ab und nähert sich asymptotisch dem Endwert μ_∞, der der Scheitelspannung zuzuordnen ist. Diese Methode führt auf ausreichend genaue Werte. Sie ist kürzlich von R. Glocker und A. Reuss* verwendet worden, um den Schwächungskoeffizienten bei 200 und 220 kV für Strahlenschutzmessungen zu ermitteln. Diese und auch die von uns bei noch höheren Spannungen gefundenen Werte von μ_∞ stimmen mit den aus den Allenschen Zahlen extrapolierten Werte ausreichend überein.

* R. Glocker u. A. Reuss, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **42**, 651, 1930; Heft 5.

Es ist also wohl zulässig, die Werte für μ_∞, die aus den von Herrmann und Jaeger bei den Spannungen 200 bis 400 kV gemessenen Schwächungskurven* berechnet werden können, mit den bis soweit vorliegenden Zahlen anderer Autoren auf eine Linie zu stellen. Die Messungen von Herrmann und Jaeger wurden mit einem besonders empfindlichen Dosismesser der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt an einer Spezialapparatur ausgeführt, die in dem Laboratorium der Elektrizitätsgesellschaft „Sanitas" entwickelt wurde. Die Spannungen wurden mit einer Kugelfunkenstrecke, deren Kugeldurchmesser 50 cm betrug, gemessen, wobei die Peekschen Zahlen** zugrunde gelegt wurden. Bezüglich der weiteren meßtechnischen Einzelheiten sei auf die zitierten Arbeiten verwiesen.

Eine Messung der Schwächungskurve von Röntgenstrahlen in Blei bei über 408 kV war vorläufig noch nicht möglich. Als Anschluß an die Schwächungskoeffizienzen radioaktiver γ-Strahlung wurde die weichere Komponente der Ra–C-γ-Strahlung gewählt, deren Schwächungskoeffizien von Meyer und Schweidler*** zu etwa 1,5 cm^{-1} angegeben wird. Die hier zugeordnete Spannung beträgt 600 kV.

Die μ-Werte von Meyer und Schweidler sind mit den Angaben der anderen Autoren zusammen in Fig. 1 als Funktion der Spannung aufgetragen. Sie fügen sich gut in einen Kurvenzug ein. Auch die etwas herausfallenden Werte (siehe Fig. 1) können der Kurve angepaßt werden, wenn man die Absorptionskurven etwas anders durch die gemessenen Punkte hindurchlegt.

Die Beobachtungen von Herrmann und Jaeger wurden so ausgeführt, daß die durch 1 mm Cu und 1 mm Al vorgefilterte Strahlung durch Blei sukzessive auf etwa $^1/_{1000}$ ihres Wertes geschwächt wurde. Die gemessenen Punkte wurden in ein Koordinatennetz mit logarithmischer Ordinate eingetragen. μ_∞ folgt dann aus der Richtung der an das Ende dieses Kurvenzuges angelegten Tangente.

Rein empirisch liest man aus der gemessenen Kurve eine überraschend einfache Beziehung ab zwischen der Spannung V und dem Wert μ_∞ in der Form

$$\mu_\infty \cdot V^2 = k. \tag{3}$$

Dies erkennt man besonders deutlich aus der folgenden Tabelle:

---

* H. Herrmann u. R. Jaeger, l. c.; ZS. f. techn. Phys. **41**, 461, 1930, Heft 11.

** P. W. Peek, Elektrot. ZS. **37**, 246, 1916 (VDE-Vorschriften).

*** Stefan Meyer u. E. Schweidler, Lehrb. d. Radioaktivität 1927.

Tabelle 1.

$\frac{V}{100}$ (kV)	λ Å	μ_∞ beob.	$10^4 \cdot k$ aus Einzelbeobachtungen	$\mu_\infty = 64{,}5\left(\frac{100}{V}\right)^2$ ber.	$\Delta\mu$ beob. — ber.
($0{,}97_5$)	0,127	(59,0)	—	67,7	(— 8,7)
1,04	$0{,}118_5$	58,0	62,7	60,0	— 0,2
1,09	0,113	53,0	62,7	54,2	— 1,2
1,21	0,102	44,0	64,0	44,0	0
1,29	$0{,}095_5$	39,0	64,8	38,7	+ 0,3
1,37	0,090	34,0	63,8	34,3	— 0,3
1,45	0,085	31,5	66,0	31,1	+ 0,4
1,52	$0{,}081_2$	28,5	65,8	27,8	+ 0,7
2,00	$0{,}061_7$	17,0	68,0	16,1	+ 0,9
2,04	$0{,}060_4$	(19,0)	—	15,5	(+ 3,5)
2,20	0,0560	13,0	63,0	13,3	— 0,3
2,52	0,0489	11,7	74,0	10,2	+ 1,5
3,05	0,0404	6,7	62,5	$6{,}8_5$	— 0,15
3,52	0,0350	5,7	70,5	$5{,}2_5$	+ 0,45
4,08	0,0302	4,3	72,0	3,8	+ 0,5
6,00	$0{,}0205_5$	1,5	54,0	1,8	— 0,3

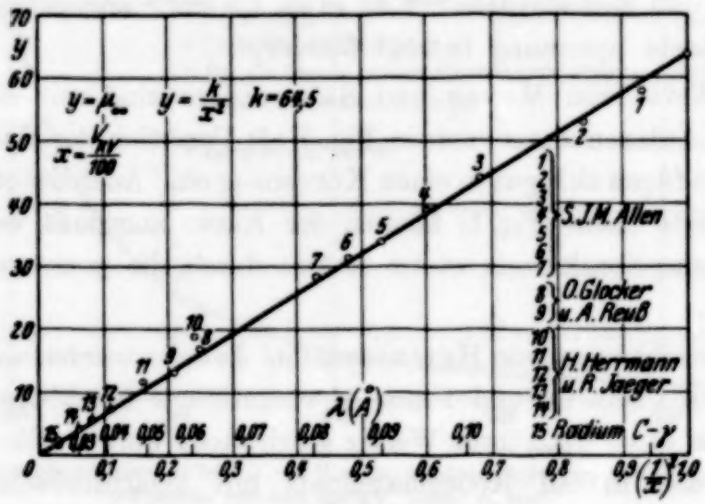


Fig. 2.
Schwächungskoeffizient μ (cm^{-1}) in Blei in Abhängigkeit von der Wellenlänge ($\lambda = 0$ — etwa 0,12 Å).

Fig. 2, in der μ_∞ als Funktion von $1/V^2$ aufgetragen ist, läßt erkennen, daß sich die experimentellen Zahlen im ganzen Gebiet der Geraden ausgezeichnet anschließen. Aus obigem folgt die Beziehung

$$\mu_\infty = \frac{64{,}5 \cdot 10^4}{V_{\text{kV}}^2} = 0{,}424 \cdot 10^4 \cdot \lambda_{\text{Å}}^2. \qquad (4)$$

Diese Gleichung gilt nach den vorliegenden experimentellen Daten in dem großen Gebiet von 100 bis 600 kV. Soweit die rein formale Darstellung des experimentellen Befundes.

Theoretisch ist ein so einfacher Zusammenhang zwischen μ und V bzw. μ und λ bisher nicht abgeleitet worden.

Man muß den Schwächungsvorgang in einen reinen Photoabsorptionsprozeß und einen Streuprozeß zerlegen. Für den Koeffizienten des Absorptionsprozesses wird fast allgemein eine Proportionalität mit der dritten Potenz der Wellenlänge angenommen. Trägt man dementsprechend die Werte von μ als Funktion von $1/V^3$ auf, so ergibt sich das Bild der Fig. 3. Sie läßt erkennen, daß der Streuvorgang, der sich dem Absorptionsvorgang

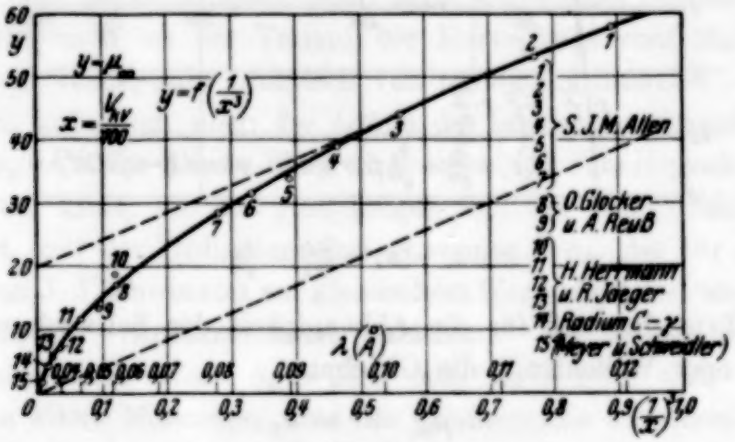


Fig. 3.
Schwächungskoeffizient μ (cm^{-1}) in Blei in Abhängigkeit von der Wellenlänge ($\lambda = 0$ — etwa 0,12 Å).

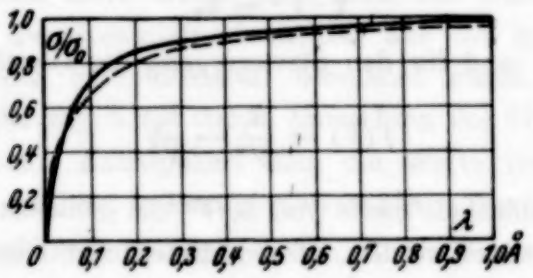


Fig. 4.
Streukoeffizient in Abhängigkeit von der Wellenlänge
nach Compton ——— und Bothe ———

überlagert, eine Funktion sein muß, die für $\lambda = 0$ verschwindet und bei zunehmender Wellenlänge asymptotisch einem endlichen Wert zustrebt. Ein derartiger Verlauf wird in Formeln von Compton bzw. Bothe theoretisch abgeleitet. Diese Formeln sind in Fig. 4 graphisch dargestellt*. Versucht man jedoch, die Formeln quantitativ den experimentellen Werten anzupassen, so erkennt man, daß dies nicht genau möglich ist. Um dies

* Handbuch der Physik von Geiger u. Scheel, Bd. XXIII, S. 407, 1926.

zu zeigen, kann man zwei Wege einschlagen. Entweder man versucht die Kurve der Fig. 1 durch eine passende Funktion darzustellen, die sich aus einem Absorptions- und einem Streuterm zusammensetzt. Dieses wird weiter unten näher ausgeführt. Oder aber man benutzt die oben

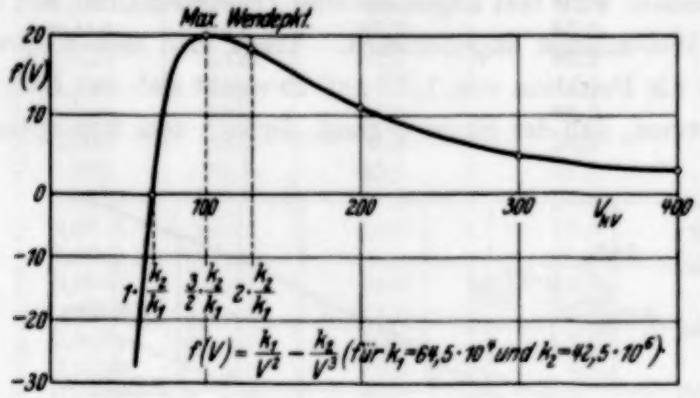


Fig. 5. $f(V) = \frac{k_1}{V^2} - \frac{k_2}{V^3}$.

erwähnte Tatsache, daß für die Abhängigkeit der Schwächung von der Spannung oder Wellenlänge die Gleichung

$$\mu_\infty \cdot V^2 = k_1$$

gültig ist. Setzt man außerdem voraus, daß für den Absorptionsvorgang. die übliche Formel

$$\tau \cdot V^3 = k_2$$

anzusetzen ist, so muß für den Streuvorgang die Gleichung

$$f(V) = \frac{k_1}{V^2} - \frac{k_2}{V^3} \tag{5}$$

gelten. Dabei können an Stelle von k_1/V^2 die gemessenen Schwächungskoeffizienten eingesetzt werden. Die Funktion der Gleichung (5) hat die Form der Fig. 5. Für $V = 0$ wird $f(V) = -\infty$, geht für $V = \frac{k_2}{k_1}$ durch 0 und steigt sodann bis zu einem Maximum bei $V = \frac{3\,k_2}{2\,k_1}$. Nach Überschreiten des Maximums hat die Funktion für $V = \frac{2\,k_2}{k_1}$ einen Wendepunkt. k_1 wurde oben zu $64.5 \cdot 10^4$ gefunden. k_2 läßt sich aus Fig. 3 ermitteln. Denn für lange Wellen, also große Werte von λ, muß die Abhängigkeit der Schwächung nach den bisherigen Erfahrungen mit der dritten Potenz von λ erfolgen. Die Krümmung der Kurve in Fig. 3 rührt von der Streuung bei harten Strahlen her. Verlängert man den annähernd

geradlinigen Teil der Kurve bei großem λ nach rückwärts auf die Ordinatenachse (gestrichelte Linie), so erhält man die Neigung der Geraden, aus der sich k_2 ermitteln läßt. Ausgehend von $(1/x)^3 = 1$ liest man an der Ordinate den Wert $62{,}5 - 20 = 42{,}5$ ab. Setzt man statt x den Wert $V/100$ ein, so wird $k_2 = 42{,}5 \cdot 10^6$.

Aus den genannten Werten für k_1 und k_2 findet man, daß zum Maximum die Spannung 100 kV, zum Wendepunkt die Spannung 130 kV gehören. Der Absorptionssprung des Bleies entspricht einer Spannung von rund 82,5 kV. Für kleinere Spannungen kann die Formel (5) ohnedies nicht gelten. Demnach ist der Verlauf der Kurve links vom Maximum oder besser vom Wendepunkt praktisch von minderem Interesse. Aus Fig. 3 ergibt sich außerdem noch die Größe des maximalen Streukoeffizienten für Blei $\sigma_0 = 20{,}2$. Dieser Wert wird durch den Schnittpunkt der oberen gestrichelten Linie, die den geradlinigen Teil der Kurve nach rückwärts verlängert, mit der Ordinatenachse gewonnen. σ_0, das für leichte Substanzen von J. J. Thomson auf klassischem Wege abgeleitet wurde, wird oft als „klassischer" Streukoeffizient bezeichnet. Der an sich zunächst sehr hoch erscheinende Wert $\sigma_0 = 20{,}2$ oder $\sigma_0 = 1{,}79$ wird annehmbar, wenn man ältere Messungen über die Abhängigkeit des Streukoeffizienten von der Ordnungszahl zum Vergleich heranzieht. Derartige Messungen wurden von J. A. Crowther* sowie C. G. Barkla und C. A. Sadler** ausgeführt. Wenn diese Werte auch noch mit Unsicherheiten behaftet sind, z. B. weil die Gesamtstreuintensität aus der in einem bestimmten Winkel gemessenen Streuintensität berechnet wurde, so zeigt doch der Kurvenverlauf der Fig. 6 das starke Anwachsen des Streukoeffizienten mit der Atomnummer. Extrapoliert man die Werte von Barkla, Sadler und Crowther auf Blei, so kommt man zu einem Wert in der Nähe von 20.

Im folgenden soll untersucht werden, ob die Funktion der Gleichung (5) verträglich ist mit einer der bisher theoretisch abgeleiteten Streuformeln. Diese sind:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{1 + k_C \cdot V} \text{ (Compton)} \tag{6}$$

oder

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{1 + \frac{3}{2} k_B V + \frac{2}{3} k_B^2 V^2} \text{ (Bothe).} \tag{7}$$

Dabei bedeutet σ_0 den „klassischen" Streukoeffizienten. Um den Streukoeffizienten auf diese Weise darzustellen, wurden die Differenzen zwischen

---

* J. A. Crowther, Proc. Cambridge Phil. Soc. **16**, 188, 1911.
** C. G. Barkla u. C. A. Sadler, Phil. Mag. **17**, 700, 1909.

den beobachteten Werten μ_∞ und den Werten k_2/V^3 gebildet, wo $k_2 = 42{,}5 \cdot 10^6$ gesetzt wurde. Diese Werte sind in der folgenden Tabelle zusammen mit den Werten σ/σ_0 zusammengestellt und in Fig. 7 in Abhängigkeit von λ aufgetragen. Für σ_0 ist der oben gefundene Wert 20,2 gesetzt.

Tabelle 2.

$\frac{V}{100}$	λ Å	$\sigma = \mu_\infty - 42{,}5\left(\frac{100}{V}\right)^2$	$\frac{\sigma}{\sigma_0}$
0,975	0,126	—	—
1,04	0,118	20,2	1
1,09	0,113	20,2	1
1,21	0,102	20,2 (σ_0)	1
1,29	$0{,}095_5$	20,3	1
1,37	0,090	17,4	0,86
1,45	0,085	17,5	0,86
1,52	$0{,}081_2$	16,6	0,82
2,00	$0{,}061_7$	11,7	0,58
2,04	$0{,}060_4$	(14,0)	—
2.20	$0{,}056_0$	9,0	0,44
2,52	$0{,}048_9$	9,0	0,44
3,05	$0{,}040_4$	5,2	0,26
3,52	$0{,}035_0$	4,7	0,23
4,08	$0{,}030_2$	3,7	0,18
6,00	$0{,}020_5$	1,3	0,065

Die erste Spalte enthält die Spannung in Hunderten Kilovolt, die zweite die Wellenlänge in Ångström und die dritte die oben angegebenen Diffe-

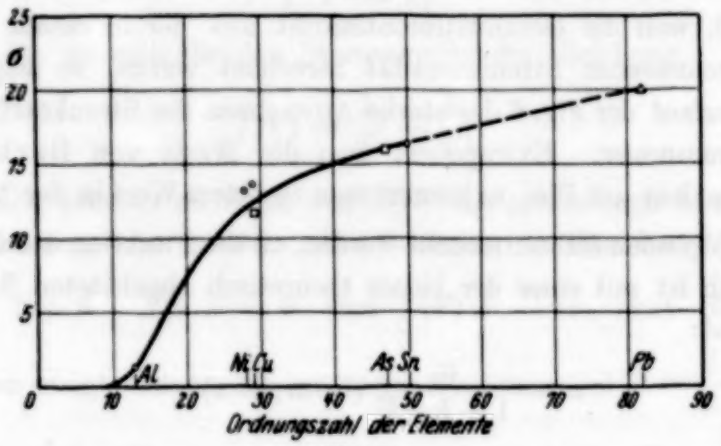


Fig. 6.
Ansteigen des Streukoeffizienten mit der Ordnungszahl.
○ Werte von J. A. Crowther. □ Werte von Barkla und Sadler.
△ extrapolierter Wert für Pb.

renzen zwischen den beobachteten Werten und dem Glied in der dritten Potenz. Diese Zahlen zeigen besonders deutlich, daß der Streukoeffizient bei langen Wellen konstant ist und bei kurzen Wellen schnell abfällt.

Der Vergleich der Comptonschen und Bothescheen Formeln mit den experimentellen Daten wird besonders übersichtlich, wenn man die Ausdrücke etwas umschreibt, so daß sie folgende Form annehmen:

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} - 1 = k_C \left(\frac{1}{\lambda}\right) \text{(Compton)} \tag{8}$$

und

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} - 1 = \frac{3}{2} k_B \left(\frac{1}{\lambda}\right) + \frac{2}{3} k_B^2 \left(\frac{1}{\lambda^2}\right) \text{(Bothe)}. \tag{9}$$

Stellt man diese Beziehungen so dar, daß die Funktion $\frac{\sigma_0}{\sigma} - 1$ in Abhängigkeit von $1/\lambda$ erscheint, so erhält man ein sehr einfaches und übersichtliches Bild. Man sieht zunächst, daß in dieser Darstellung die Comptonsche Formel als gerade Linie, die Bothesche Formel als quadratische Kurve auftreten muß. Der Darstellung der experimentellen Werte wurden die Zahlen der Tabelle 2 zugrunde gelegt.

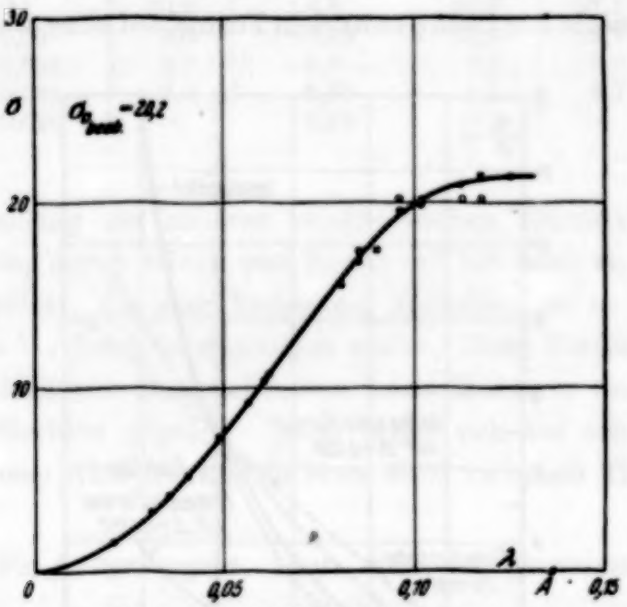


Fig. 7. σ_{Pb} in Abhängigkeit von λ.
○ beob. ● ber.

In der Bothescheen Formel wurde k_B zunächst willkürlich = 0,58 gewählt, da für diesen Wert das berechnete σ für die Abszisse $\frac{1}{\lambda} = 40$ mit dem empirischen Wert zusammenfällt. Die Formel lautet dann

$$0{,}87 \left(\frac{1}{10\lambda}\right) + 0{,}224 \left(\frac{1}{10\lambda}\right)^2 = \frac{\sigma_0}{\sigma} - 1 = z. \tag{10}$$

Auf den gleichen Wert wurde die Comptonsche Formel bezogen.

Die Berechnung der Einzelwerte ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 3.

λ_0 Å	$\frac{1}{10\lambda}$	z
0,1	1	1,09
0,05	2	2,63
0,0333	3	4,63
0,025	4	7,06
0,020	5	9,95

Zusammen mit den empirischen Daten erhält man das Bild der Fig. 7. Man sieht hier deutlich, daß die experimentellen Daten (stark ausgezogene Linie) im Gegensatz zur Comptonschen Formel auf einer stark gekrümmten

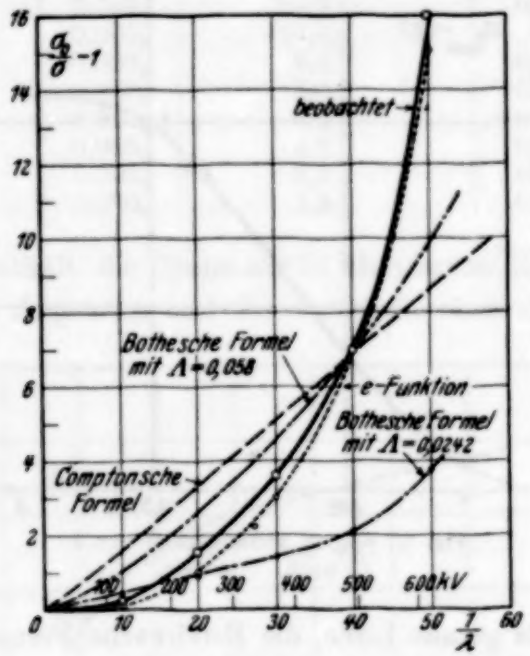


Fig. 8.
Vergleich zwischen den experimentellen Werten für den Streukoeffizienten von Blei und den Formeln von Compton, Bothe und einer e-Funktion.

Kurve liegen. Die Bothesche Formel zeigt zwar auch eine Krümmung der Kurve, die im richtigen Sinne liegt, so daß sie sich den experimentellen Werten besser anschließt, doch reicht diese Krümmung durchaus noch nicht aus. Eine andere Wahl der Konstanten k_C und k_B ermöglicht keine bessere Übereinstimmung. Setzt man insbesondere, so wie es die Theorie verlangt, in die Formeln von Bothe und Compton die theoretische universelle

Konstante $\Lambda = \frac{h}{m \cdot c} = 0{,}0242\,\text{Å}$ ein, so daß $k = \frac{\Lambda}{\lambda_0}$ wird, so zeigt sich, daß von einer Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie keine Rede sein kann. Die sich für die Bothesche Formel zwischen Theorie und Experiment ergebenden Abweichungen gehen aus der folgenden Tabelle hervor. In diese sind außerdem die beobachteten und berechneten Schwächungskoeffizienten eingetragen.

Tabelle 4.

λ Å	$\sigma_{beob.}$	$\sigma_{ber.}$ (Bothe)	$\mu_{beob.}$	$\mu_{ber.}$
0,1	20,2	14,4	42,7	37,1
0,05	9,0	10,75	10,6	13,7
0,033	4,7	8,3	4,2	9,2
0,025	2,0	6,35	2,6	6,7
0,020	—	5,86	—	—

Die Anwendung der neueren relativistischen Quantenmechanik auf den Streuvorgang durch Klein und Nishina* hat noch zu einer weiteren Streuformel geführt, die aber bedeutend komplizierter ist und zunächst noch nicht zum Vergleich herangezogen wurde. Diese Formel wurde neuerdings an verschiedenen Materialien von Lise Meitner und Hupfeld** mit harten γ-Strahlen geprüft. Dabei ergab sich bei schweren Stoffen, wie z. B. Blei, eine Abweichung von etwa 40% zwischen Theorie und Experiment.

Wie aus Fig. 7 hervorgeht, kann man der experimentellen Kurve für $\frac{\sigma_0}{\sigma} - 1$ sehr gut eine e-Funktion [siehe Formel (11)] anpassen. Die experimentellen Werte sind mit den berechneten und den Abweichungen zwischen Experiment und Rechnung in Tabelle 5 zusammengestellt.
Die Schwächungskurve kann demnach auch dargestellt werden durch die Formel (11):

$$\mu = \frac{42{,}5 \cdot 10^6}{V^3} + 44 \cdot e^{-0{,}69 \frac{V}{100}}. \qquad (11)$$

Diese Gleichung kann man durch Einführung von $\alpha = \frac{\Lambda}{\lambda}$ auch umformen in

$$\mu = 22{,}7 \cdot 10^3 \lambda^3 + 2\sigma_0 e^{-3{,}5\,\alpha}. \qquad (12)$$

* O. Klein u. Y. Nishina, ZS. f. Phys. **52**, 853, 1929.
** Lise Meitner u. H. H. Hupfeld, ebenda **67**, 147, 1931.

Tabelle 5.

$\frac{V}{100}$	μ_∞ beob.	μ_∞ ber.	Δy beob.—ber.	$\frac{V}{100}$	μ_∞ beob.	μ_∞ ber.	Δy beob.—ber.
0,975	(59,0)	68,6	— 9,6	2,00	17,0	16,4	+ 0,6
1,04	58,0	59,2	— 1,2	2,04	(19,0)	15,8	+ 3,2
1,09	53,0	53,8	— 0,8	2,20	13,0	13,7	— 0,7
1,21	44,0	42,9	+ 1,1	2,52	11,7	11,3	+ 0,4
1,29	39,0	36,7	+ 2,3	3,05	6,7	6,9	— 0,2
1,37	34,0	33,7	+ 0,3	3,52	5,7	4,6	+ 1,1
1,45	31,5	30,2	+ 1,3	4,08	4,3	2,7	+ 1,6
1,52	28,5	27,3	+ 1,2	6,00	1,5	1,2	+ 0,3

Zum Schluß sei noch auf die Möglichkeit hingewiesen, daß die schlechte Übereinstimmung zwischen den theoretischen Streuformeln und den gemessenen Schwächungswerten auch so gedeutet werden kann, daß für sehr harte Strahlen die Abhängigkeit der Absorption von der Wellenlänge nicht mehr in der dritten Potenz erfolgt, sondern einem anderen Gesetz gehorcht, worauf z. B. Ellis und Aston* kürzlich hingewiesen haben.

Zusammenfassung. Messungen des Schwächungskoeffizienten für Blei wurden bei etwa 200, 250, 300, 350 und 400 kV von H. Herrmann und R. Jaeger nach der sogenannten Endstrahlmethode von Barkla-White ausgeführt. Diese Werte wurden mit Zahlen von S. J. M. Allen, Glocker und Reuss sowie dem Schwächungskoeffizienten der weichen Komponente der Ra–C-γ-Strahlung zusammengestellt. Die Funktion μ von V läßt sich gut wiedergeben durch die Gleichung

$$\mu_{Pb} = \frac{64{,}5 \cdot 10^4}{V_{kV}^2} = 0{,}424 \cdot 10^4 \lambda_Å^3,$$

in dem Bereich von $V = 100$ bis 600 kV und von $\lambda = 0{,}02$ bis 0,12 Å. Zerlegt man den Schwächungskoeffizienten in einen Absorptions- und einen Streuungsterm, wobei man dem Absorptionsglied die übliche Form $\tau = \frac{k}{V^3}$ gibt, so erhält man die Abhängigkeit des Streukoeffizienten für Blei von λ. Der klassische Streukoeffizient σ_0 ergibt sich zu 20,2, ein Wert, der sich mit älteren Messungen von Crowther, Barkla und Sadler gut vereinbaren läßt. Durch Umformung der Gleichung von Compton und Bothe läßt sich ein Vergleich zwischen Theorie und Experiment ausführen. Er läßt erkennen, daß sich in dem in Frage stehenden Spektralgebiet die

* C. D. Ellis u. G. H. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **129**, 180—207, 1930. (It is a well known from the work of I. A. Gray and others, that a continuation of the approximative X-Ray law cannot be valid at high frequencies.)

Bothesche Formel zwar besser den experimentellen Werten anpaßt als die Comptonformel, ohne sie aber befriedigend wiederzugeben. Es wird gezeigt, daß der Schwächungskoeffizient gut darstellbar ist durch die empirische Formel

$$\mu_{Pb} = 22{,}7 \cdot 10^3 \lambda^3 + 2\sigma_0 \cdot e^{-3{,}5\,\alpha},$$

wo das erste Glied die reine Absorption, das zweite die Streuung darstellt, und

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\lambda} = \frac{0{,}0242}{\lambda}$$

ist. Zum Schluß wird darauf hingewiesen, daß möglicherweise bei sehr hohen Frequenzen die reine Absorption nicht mehr dem λ^3-Gesetz folgt.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Über ein Verfahren zur halbdurchlässigen Versilberung von Interferometerspiegeln durch Verdampfen im Hochvakuum*.

Von **Rudolf Ritschl** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. April 1931.)

Es wird ein Apparat beschrieben, in dem zwei Interferometerspiegel gleichzeitig gleich dick versilbert werden können. Die Schichtdicke kann während der Versilberung durch Messung der Durchlässigkeit beider Spiegel genau dosiert werden. Die optische und mechanische Qualität läßt sich durch geeignete Nachbehandlung beträchtlich steigern, und zwar das Reflexionsvermögen durch Einwirkung von Salz- und Salpetersäuredämpfen auf die frische Schicht, die Festigkeit und Haltbarkeit durch Einlagerung von Sauerstoff mit Hilfe von Oxydationsmitteln. Die Wirkung der Säuredämpfe hat eine Erhöhung, die Einlagerung von Sauerstoff eine Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit der Silberschicht zur Folge.

Das in der letzten Zeit stark wachsende Interesse für die Auflösung der Spektrallinien in ihre feineren Komponenten, mit der sich eine immer größere Zahl von Spektroskopikern befaßt, lenkt die Aufmerksamkeit von neuem auf die Versilberungsverfahren, die zur Herstellung von hochauflösenden Interferenzspektroskopen angewandt werden. Unter diesen Feinzerlegungsapparaten spielt insbesondere das Fabry-Perotsche Interferometer eine hervorragende Rolle, die durch seine relativ niedrigen Anschaffungskosten, seine einfache Montierungsweise in den Strahlengang eines beliebigen Vorzerlegungsapparates, das völlige Fehlen von Geistern, die durch Veränderlichkeit seines Plattenabstandes ermöglichte Variierbarkeit des Dispersionsgebietes und nicht zuletzt seine hohe Auflösungskraft bedingt ist. Da der Fabry-Perotsche Etalon mit einer Anzahl vielfach reflektierter, also von Strahl zu Strahl in der Intensität abnehmender Lichtstrahlen arbeitet, ist sein Auflösungsvermögen außer vom Plattenabstand wesentlich abhängig vom Reflexionsvermögen der Silberschicht. Dem Hochtreiben des Reflexionsvermögens durch dickeres Versilbern ist aber eine Grenze gesetzt durch die abnehmende Lichtstärke, die bei

* Teilweise vorgetragen auf der Gauvereinssitzung Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Hannover am 14. Juli 1929. Verhandl. d. D. Phys. Ges. (3) **10**, 33, 1929. Siehe auch: Tätigkeitsbericht der Phys.-Techn. Reichsanstalt von 1928 (ZS. f. Instrkde. **49**, 158, 1929), 1929 (ebenda **50**, 230, 1930) und von 1930.

zu geringer Durchlässigkeit die Untersuchung schwacher Linien zur Unmöglichkeit macht. Bei der Feinstrukturanalyse eines Spektrums kommt es oft nicht darauf an, einige starke, in ihrer Struktur im wesentlichen schon bekannte Linien mit immer gesteigerter Genauigkeit zu messen, vielmehr wird man das Problem häufig nur dadurch fördern können, daß man eine möglichst vollständige Feinstrukturanalyse der ganzen Multipletts anstrebt, einschließlich der schwachen Komponenten. Nur so wird man z. B. die Kopplung eines Kernmomentvektors mit dem Gesamtimpuls der äußeren Elektronen durch alle Einstellungen von Spin- und Bahnmoment gegeneinander verfolgen können. Jede Linie erfordert nun bei Behandlung im Fabry-Perot ihren besonderen Plattenabstand und ihre besondere Versilberung, die einen Kompromiß zu schließen hat zwischen verfügbarer Intensität und benötigtem Auflösungsvermögen. Es ist daher wichtig, ein Versilberungsverfahren zu haben, das auf einfache Weise jede gewünschte Schichtdicke genau dosierbar niederzuschlagen gestattet und auch bei schwacher Versilberung noch gute Auflösung liefert. Das im folgenden beschriebene Verfahren stellt einen Beitrag dar zu dem Problem der Herstellung einer möglichst hoch reflektierenden, dabei noch gut durchlässigen und in ihrer Stärke genau dosierbaren Versilberung.

Die zur Versilberung von Etalonplatten in Frage kommenden Methoden sind die kathodische Zerstäubung und die Verdampfung im Hochvakuum. Mit der Kathodenzerstäubung sind gute Resultate erzielt worden. Doch erfordert dies Verfahren ganz reine Gase, am besten Edelgase als Entladungsträger, sowie gewisse Vorsichtsmaßnahmen zur Verhinderung des Aufrauhens der Schicht und zur Erzielung einer gleichmäßigen Belegung der Platten. Für die Versilberung durch thermische Verdampfung benötigt man dagegen nur eine auf Hochvakuum zu bringende Apparatur, in der ein geeigneter Verdampfungskörper in hinreichendem Abstand vom Spiegel eine genügend gleichmäßige Belegung bewirkt.

Das im folgenden beschriebene Verfahren beruht auf diesem Prinzip und ermöglicht eine Kontrolle der Versilberungsdicke während des Verdampfungsprozesses. Es zeichnet sich durch Einfachheit in der Ausführung aus, und die erzielten Resultate sind den mit kathodischer Zerstäubung zu erhaltenden zum mindesten gleichwertig.

Der Apparat ist dargestellt in Fig. 1.

Ein Messingrohr von 36 cm Länge und 18 cm Durchmesser trägt an einem Ende eine angelötete Verschlußplatte aus Messingblech mit aufgekittetem Fenster. An der anderen Seite sitzt ein Flansch mit Gummidichtung, an die mittels acht Schrauben der Deckel angedrückt werden

kann. Dieser besteht ebenfalls aus Messingblech und trägt auch ein Fenster. Der ganze Apparat ist zur besseren Abdichtung verzinnt und innen durch ein Glasrohr und zwei abschließende Spiegelglasplatten ausgekleidet, damit kein aus dem Metall austretendes Gas in die Verdampfungsstrecke gelangen kann. Der Pumpstutzen ist durch eine kurze, weite Glasleitung über eine Quecksilberfalle mit einer Leyboldschen Stahlpumpe großer Leistung verbunden, das Vakuum wird mit einem Entladungsrohr geprüft.

Zwei Spiegel befinden sich auf den Haltern in 25 cm Abstand voneinander, genau in der Mitte zwischen ihnen befindet sich der Verdampfungskörper. Beide Spiegel werden auf diese Weise gleichzeitig und gleich dick versilbert. Während des Verdampfungsprozesses wird die Durchlässig-

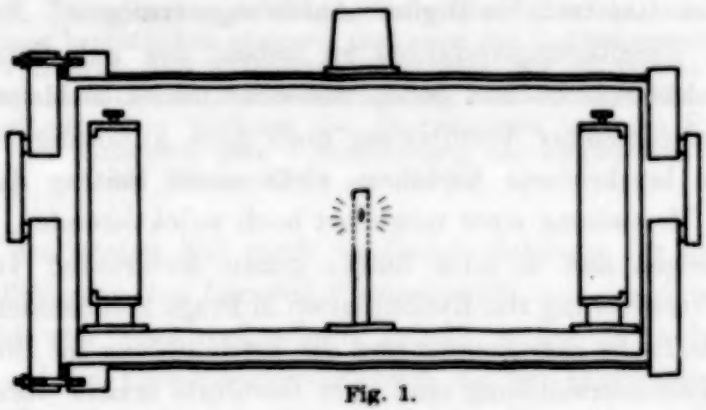


Fig. 1.

keit des gesamten Etalons durch Anvisieren einer konstanten Lichtquelle mit irgendeiner Photometeranordnung durch den Apparat hindurch kontrolliert. Die Ablesungen am Photometer werden empirisch geeicht, und man kann auf die Weise jede gewünschte Versilberungsdicke genau reproduzierbar erhalten.

Als Verdampfungskörper dienten zuerst elektrisch geglühte Silberdrähte. Es wurde chemisch reiner vakuumgeschmolzener Silberdraht von Heraeus von 0,6 mm Stärke in Form enger Spiralen verwandt. Die Spiralen wurden so ausgespannt, daß auch bei geringerer Entfernung von der Platte große Gleichmäßigkeit der Belegung erzielt werden konnte. Doch erfordert der unterhalb des Schmelzpunktes noch geringe Silberdampfdruck eine Bestäubungszeit von 1 bis 2 Stunden, und das wirkt sich ungünstig auf die Qualität der Versilberung aus. Weiter führt ungleichmäßiges Abdampfen oft zu lästigem Durchbrennen des Drahtes und zu ungleichmäßiger Versilberung.

Deshalb wurde zur Verdampfung geschmolzenen Silbers übergegangen. Um die durch die Form der Apparatur erforderte gleichmäßige Verdampfung nach beiden Seiten hin zu erzielen, wurde der glühende Silberdraht durch ein V-förmiges Stück Wolframdraht von 3 cm Länge als Heizdraht ersetzt. Um ihn wird so viel Silberdraht gewickelt, daß sich beim Schmelzen ein Tropfen flüssigen Silbers bildet. Dieser würde am Wolfram nicht haften, doch vermittelt ein kleines Stückchen untergelegten Platindrahtes genügende Adhäsion, so daß der Tropfen hängen bleibt und nun frei nach allen Seiten verdampfen kann. Um von dieser punktförmigen Strahlungsquelle aus hinreichend gleichmäßige Belegung einer Spiegelfläche von 6 cm Durchmesser zu erhalten, muß der Abstand bis zum Spiegel mindestens 12 cm betragen. Die Temperatur des geschmolzenen Silbers läßt sich so steigern, daß auch in größerem Abstand in wenigen Minuten eine dicke Versilberung erreicht werden kann. Dann ist der Einfluß verunreinigender Gase weniger wirksam, und die Schichten erreichen eine bessere Qualität.

Die so versilberten Spiegel zeigen in optischer Hinsicht befriedigende Eigenschaften. Doch soll im folgenden gezeigt werden, wie es gelingt, durch geeignete Nachbehandlung noch eine Steigerung der Güte der Schichten in optischer und mechanischer Hinsicht zu erzielen.

Je nach der Verdampfungstemperatur, mit der man gearbeitet hat, wird das Reflexionsvermögen der Schicht mehr oder weniger dem bei einer bestimmten Dicke höchsten erreichbaren Wert nahe kommen. Doch kommen auch dickere Schichten von unbefriedigendem Reflexionsvermögen vor (75 bis 80% für die grüne Quecksilberlinie). Es fällt auf, daß die Reihe der Reflexbilder, die man beim Betrachten des Glühfadens einer unmattierten Birne durch beide Platten hindurch sieht, gegen das Ende hin graublau aussieht und ihre Zahl unter Umständen 10 bis 20 nicht übersteigt.

Ein völliger Umschlag des optischen Verhaltens solcher Spiegel tritt ein, wenn man die Schichten vorsichtig den Dämpfen starker Salz- oder Salpetersäure aussetzt; am wirksamsten ist Königswasser. Man hält den Spiegel über ein Schälchen, das einen Tropfen der Säure enthält und sieht dann über seine Fläche hin eine Aufhellung seines Glanzes wandern; der Rand zwischen beiden Gebieten ist oft scharf abgegrenzt. Auch von der Rückseite der Platte aus ist der Umschlag zu beobachten. Ist der ganze Spiegel gleichmäßig hell geworden, so kann man an den gleichen Spiegeln 80 bis 100 Reflexbilder zählen, die gegen das Ende zu gelbrot aussehen. Messungen zeigen, daß das Reflexionsvermögen erheblich gestiegen ist. Gemessen wurde mit einer Kaliumphotozelle in Verbindung mit einem

Einfadenelektrometer das Reflexionsvermögen für die grüne Quecksilberlinie:

1. Vor Behandlung . . . . . $R = 77{,}4\%$
   Nach Behandlung . . . . . $R = 92{,}0\%$
2. Vor Behandlung . . . . . $R = 76{,}8\%$
   Nach Behandlung . . . . . $R = 93{,}5\%$

Die Behandlung hat vorsichtig zu erfolgen und ist zeitig abzubrechen, um eine Beeinträchtigung der Oberflächen zu vermeiden. — Gute Spiegel sind von vornherein und im Endresultat besser als in den angeführten Beispielen; die Steigerung ist dann prozentual nicht so groß, doch läßt sich jeder Spiegel durch die Behandlung verbessern.

Frische Spiegel sind sehr locker, leicht verletzlich und neigen zu Fleckenbildung und Anlaufen. Durch Liegen an der Luft werden die Schichten allmählich fester, doch kann bis dahin die optische Qualität durch irgendwelche chemischen Einflüsse der Atmosphäre schon gelitten haben. Man kann aber die Verfestigung sofort nach der Herstellung beschleunigt bewirken und dadurch die Widerstandsfähigkeit des Spiegels sowie seine unveränderte Haltbarkeit ganz wesentlich erhöhen. Dies geschieht dadurch, daß man den noch lockeren Spiegel der Einwirkung starker Oxydationsmittel aussetzt und so eine Einlagerung von Sauerstoff in die Schicht bewirkt. Es eignen sich dazu Sauerstoff, Ozon oder besonders Wasserstoffsuperoxyd, das man aus der wässerigen Lösung durch Erhitzen austreibt und auf die Schicht wirken läßt. Durch diese Behandlung steigert sich die Festigkeit der Silberschicht ganz wesentlich, sie läßt sich schwer von der Unterlage entfernen und widersteht selbst leichtem Kratzen und Wischen. Die Haltbarkeit wird so groß, daß sich die Spiegel monatelang ungeschützt halten, ohne im Reflexionsvermögen abzunehmen. Für die Schichten ist es am besten, sie gleich nach dem Versilbern mit Säuredämpfen zu behandeln und dann durch Sauerstoffeinlagerung zu verfestigen.

Um über die Natur der zuletzt beschriebenen Effekte etwas aussagen zu können, wurde zunächst nach einer parallel gehenden Leitfähigkeitsänderung der Schichten gesucht. Dabei zeigte sich, daß die Säuredämpfe zugleich mit der Erhöhung des Reflexionsvermögens eine Erhöhung der Leitfähigkeit bewirken. Andererseits setzt die Einlagerung von Sauerstoff die elektrische Leitfähigkeit herab, und zwar sind beide Effekte in der Reihenfolge umkehrbar, wie nachstehende Messungen zeigen. (Durch Feststellung der Proportionalität von Widerstand und Länge versilberter

Streifen konnte nachgewiesen werden, daß die Kontakte keinen störenden Einfluß haben.)

1. Vor Behandlung	$R =$	3,4	22,0	4,3 Ω
Nach HNO_3-Behandlung . . .	$R =$	3,0	10,0	3,4 Ω
Nach H_2O_2-Behandlung	$R =$	6,0	17,2	7,5 Ω
2. Vor Behandlung	$R =$	5,5 Ω		
Nach H_2O_2-Behandlung	$R =$	8,0 Ω		
Nach HNO_3-Behandlung . . .	$R =$	7,2 Ω		

Die beobachteten Widerstandsänderungen gestatten es, die beiden Effekte mit den in der Dissertation von Braunsfurth* ausführlich diskutierten Leitfähigkeitsänderungen dünner Metallschichten in Zusammenhang zu bringen. Braunsfurth findet, daß Einlagerung von Gasen allgemein Widerstandserhöhung zur Folge hat; die Einlagerung von Sauerstoff in Silberschichten durch Oxydationsmittel stellt offenbar eine besonders energische Form der Gaseinlagerung dar. Über die Art dieser Einlagerung etwas Genaueres auszusagen, dürfte schwieriger sein. Es wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen** vor und nach der Behandlung an frisch verdampften Silberschichten gemacht. Das Silber wurde zu dem Zweck auf dünne Glasstäbchen niedergeschlagen. Das unverfestigte Schichtsilber zeigte von vornherein das dem gewöhnlichen Silbergitter entsprechende Röntgendiagramm (im Widerspruch zu den Resultaten von Kahler***, der eine Silbergitterstruktur nur bei kathodisch zerstäubten Schichten findet, während verdampfte Schichten amorph sein sollen). Eine Beeinflussung der Diagramme durch die Behandlung konnte aber nicht festgestellt werden. Es findet also keine so erhebliche Störung des Silbergitters statt, daß sie sich in den Röntgendiagrammen zu erkennen gäbe. Die Tatsache, daß durch die Sauerstoffeinlagerung auch das Haften der Schicht an der Unterlage fester wird, zeigt, daß die ganze Schicht beeinflußt wird, nicht etwa nur eine Oberflächenschicht.

Auch die Säurebehandlung bewirkt eine Umwandlung der Schicht in ihrer ganzen Dicke, denn man sieht den Umschlag des Reflexionsvermögens auch von der Seite der Unterlage aus. Der Anstieg des Reflexionsvermögens und der Leitfähigkeit, der mit diesem Prozeß verbunden ist, legt die Vermutung nahe, daß er etwas zu tun hat mit der künstlichen Alterung, die Braunsfurth durch Erwärmen der Schichten erzielt und

* Günther Braunsfurth, Diss. Berlin 1931. (Auf diese Arbeit machte mich Herr Dr. Czerny freundlichst aufmerksam.)

** Herrn Reg.-Rat Dr. Behnken danke ich für die Erlaubnis, die Röntgenapparatur zu benutzen.

*** H. Kahler, Phys. Rev. **18**, 210, 1921.

die die gleichen Wirkungen ausübt. Zwar konnte der Effekt, den die Säurebehandlung hat, von mir durch Erwärmung nicht erhalten werden, vielleicht, weil sie nicht hoch genug getrieben werden konnte. Wohl aber hat eine ähnliche Wirkung ein durch die Silberschicht fließender elektrischer Strom von etwa 1 Amp., der eine starke Erwärmung der Schicht zur Folge hat.

Es wurde z. B. gemessen:

Vor Stromdurchgang . . . . . $R = 24\,\Omega$
Nach Stromdurchgang . . . . . $R = 19\,\Omega$

Auch das Reflexionsvermögen erfuhr eine Steigerung. Möglicherweise beruht danach die Wirkung der Säuredämpfe auf der bei lokalen chemischen Prozessen frei werdenden Wärmetönung. Diese Prozesse machen sich zwar, wenn die Einwirkung rechtzeitig unterbrochen wird, noch nicht durch eine Trübung der Oberfläche durch die Reaktionsprodukte bemerkbar, sie genügen aber schon, die Umwandlung der Silberschichten aus einer schlechter leitenden und schlechter reflektierenden in eine gut leitende, hoch reflektierende Form zu bewirken. Immerhin bleibt die Erzielung optisch besonders vollkommener dünner Silberschichten durch die Einwirkung der Dämpfe von Säuren wie Salz- und Salpetersäure erstaunlich.

Die mit diesem Verfahren erhaltenen Resultate lassen sich aus folgenden Angaben beurteilen. Bei einem erstklassigen Spiegel betrug das Reflexionsvermögen für weißes Licht 93,1% bei einer Durchlässigkeit von 3,4%. Bei der Auflösung der Bogenlinien von Mangan*, die in einer Schülerschen, mit flüssiger Luft gekühlten Hohlkathode erzeugt wurden, betrug das höchste erreichte Auflösungsvermögen bei der Linie 4030,760 800000 (Plattenabstand 12 mm). Das ist wohl das äußerste, was sich mit dem Fabry-Perot erreichen läßt.

Zusammenfassung.

1. Eine gute halbdurchlässige Versilberung von Interferometerspiegeln wird erhalten durch Verdampfen eines geschmolzenen Silbertropfens im Hochvakuum.

2. Die Schichtdicke läßt sich genau dosieren durch Messung der Durchlässigkeit zweier gleichzeitig versilberter Spiegel während des Verdampfungsprozesses.

---

* H. E. White u. R. Ritschl, Phys. Rev. **35**, 1146, 1930.

3. Die Qualität der Versilberung in optischer und mechanischer Hinsicht läßt sich erheblich steigern durch geeignete Nachbehandlung, und zwar das Reflexionsvermögen durch die Einwirkung von Salz- und Salpetersäuredämpfen auf die frische Schicht, die Festigkeit und Haltbarkeit durch Einlagerung von Sauerstoff in das Schichtsilber.

4. Die Wirkung der Säuredämpfe hat eine Erhöhung, die Einlagerung von Sauerstoff eine Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit der Silberschicht zur Folge.

Berlin-Charlottenburg, Physik.-Techn. Reichsanstalt, Laboratorium des Präsidenten, 16. April 1931.

Das Streuspektrum einiger einfacher offener und ringförmiger Kohlenwasserstoffe.

Von **J. Weiler** in Freiburg i. Br.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. April 1931.)

Die vorliegende Arbeit bringt die Zuordnungsergebnisse für die Streuspektren von Pentan (Isopropyläthan), Amylen, Cyclopentan, Cyclohexan, Cyclohexen und Benzol.

Die vorliegende Arbeit bringt in den Tabellen 1 bis 6 und in Fig. 1 die Zuordnungsergebnisse für die Streuspektren von Pentan (Isopropyläthan), Amylen, Cyclopentan, Cyclohexan, Cyclohexen und Benzol. Von diesen wurden drei von dem Verfasser zum ersten Male untersucht. Für zwei Substanzen (Pentan* und Cyclohexan**) ist das Streuspektrum bisher nur unvollständig beobachtet und zum Teil eine unrichtige Zuordnung getroffen worden***. Das Streuspektrum des Benzols wurde lediglich zum Vergleich mit den Streuspektren anderer ringförmiger Verbindungen erneut ausgemessen.

Die Streuaufnahmen wurden mit einem Dreiprismenspektrographen der Firma Steinheil in München gemacht. Dieser besitzt eine besonders lichtstarke optische Einrichtung mit dem relativen Öffnungsverhältnis 1 : 3. In dieser Anordnung beträgt die Dispersion bei 4046 Å etwa 21 Å pro Millimeter; etwa 33 Å pro Millimeter bei 4358 Å und etwa 60 Å pro Millimeter bei 4916 Å. Der zweite Linsensatz mit dem relativen Öffnungsverhältnis 1 : 10 ergibt ein Spektrum mit wesentlich größerer Dispersion. Diese betrug 6,5 Å pro Millimeter bei 4046 Å; 10 Å pro Millimeter bei 4358 Å und etwa 16 Å pro Millimeter bei 4916 Å. Die Aufnahmen wurden mit einer Spaltweite von 0,02 mm gemacht.

Das verwendete Streugefäß wurde bereits an anderer Stelle beschrieben****. Die Belichtungszeiten variierten zwischen etwa 2 Stunden bei kurzer Brennweite, bis zu 100 Stunden und mehr bei großer Brenn-

---

* A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, Wien. Ber. **138** [2a], 50, 1929.

** A. Petrikaln u. J. Hochberg, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 360, 1929.

*** Die Intensitäts- und Polarisationsmessungen in den Streuspektren von Pentan und Cyclohexan von S. C. Sirkar (Indian Journ. of Phys. **5**, 593, 1930) und S. Bhagavantam (Indian Journ. of Phys. **5**, 603, 1930) waren dem Verfasser bis zu dieser Veröffentlichung nur im Auszug aus den „Physikalischen Berichten" bekannt.

**** J. Weiler, ZS. f. Phys. **68**, 782—795, 1931.

weite, um schwächere Streukomponenten noch auf der Platte zu erhalten. Über Herkunft und Reinigung der untersuchten Substanzen ist ebenfalls bereits in einer anderen Arbeit berichtet worden. Pentan (Siedepunkt 32°) wurde von „Kahlbaum", Amylen (Siedepunkt 37°) von „Dr. Theodor Schuchart" bezogen. Von sämtlichen Substanzen wurde nach langsamer Destillation direkt in das Streugefäß ein untergrundfreies Streuspektrum erhalten. Nur bei längeren Belichtungszeiten machte sich das kontinuierliche Spektrum des Quecksilberbogens bemerkbar.

Die Wellenlängen der Streulinien wurden aus mindestens drei Aufnahmen bestimmt. Mit dem lichtstarken Linsensatz kleiner Dispersion wurden zwei Aufnahmen mit Wasserkühlung und einer Lösung von K_2CrO_4 gemacht. Während im ersteren Falle das von sämtlichen Hg-Linien erzeugte Streuspektrum aufgenommen wurde, kamen bei einer Aufnahme mit der gelben Filterflüssigkeit im wesentlichen nur die blaue Hg-Linie 4358 Å und ihre bedeutend schwächeren Begleiter als erregende Frequenzen in Betracht. Dadurch ist eine einwandfreie Zuordnung gewährleistet. Außerdem wurde eine Aufnahme mit großer Dispersion gemacht, die oft eine bessere Auflösung nahe zusammenfallender Linien ermöglichte.

Die Dispersionskurve für beide Brennweiten wurde durch Vermessung des linienreichen Eisenspektrums hergestellt. Kleine Änderungen der Dispersion bei Neujustierungen wurden durch eine Hartmannsche Interpolationsformel ausgeglichen. Die Wellenlängen der Streulinien konnten bis auf $\pm$ 0,5 Å genau bestimmt werden. Daraus ergibt sich für die berechneten Frequenzdifferenzen eine durchschnittliche Genauigkeit von $\pm$ 4 cm^{-1}. Die Zuordnung auf mindestens zwei Primärlinien ist aus den Tabellen 1 bis 6 ersichtlich. Für die Intensitätsschätzung sind sechs Stufen angegeben.

Ein auffallender Unterschied zwischen den Streuspektren eines offenen und geschlossenen Kohlenwasserstoffs ist die geringe Anzahl der Streufrequenzen des letzteren. Außerdem ist für die ringförmigen Kohlenwasserstoffe eine sehr intensive Streufrequenz zwischen 800 bis 1000 cm^{-1} charakteristisch. Wegen ihrer starken Polarisation bei Benzol und Cyclohexan (siehe Anm.***, S. 586) ist deren Zusammenhang mit dem Kohlenstoffring schon erwähnt worden. Das Fehlen dieser Frequenz in den offenen Kohlenwasserstoffen bestätigt wieder diese Ansicht, ebenso die Verschiebung von ihr nach höheren Frequenzwerten mit wachsender Ringspannung (Cyclohexan 803 cm^{-1}; Cyclohexen 826 cm^{-1}; Cyclopentan 886 cm^{-1}; Benzol 982 und 992 cm^{-1}). Der verhältnismäßig hohe Wert für Benzol deutet auf die starke Ringspannung, die einem ebenen

Molekülmodell entspricht (Valenzwinkel 120°)*, das auch durch die letzten Untersuchungen an Benzol mit Elektronenstreuversuchen gefordert wird.

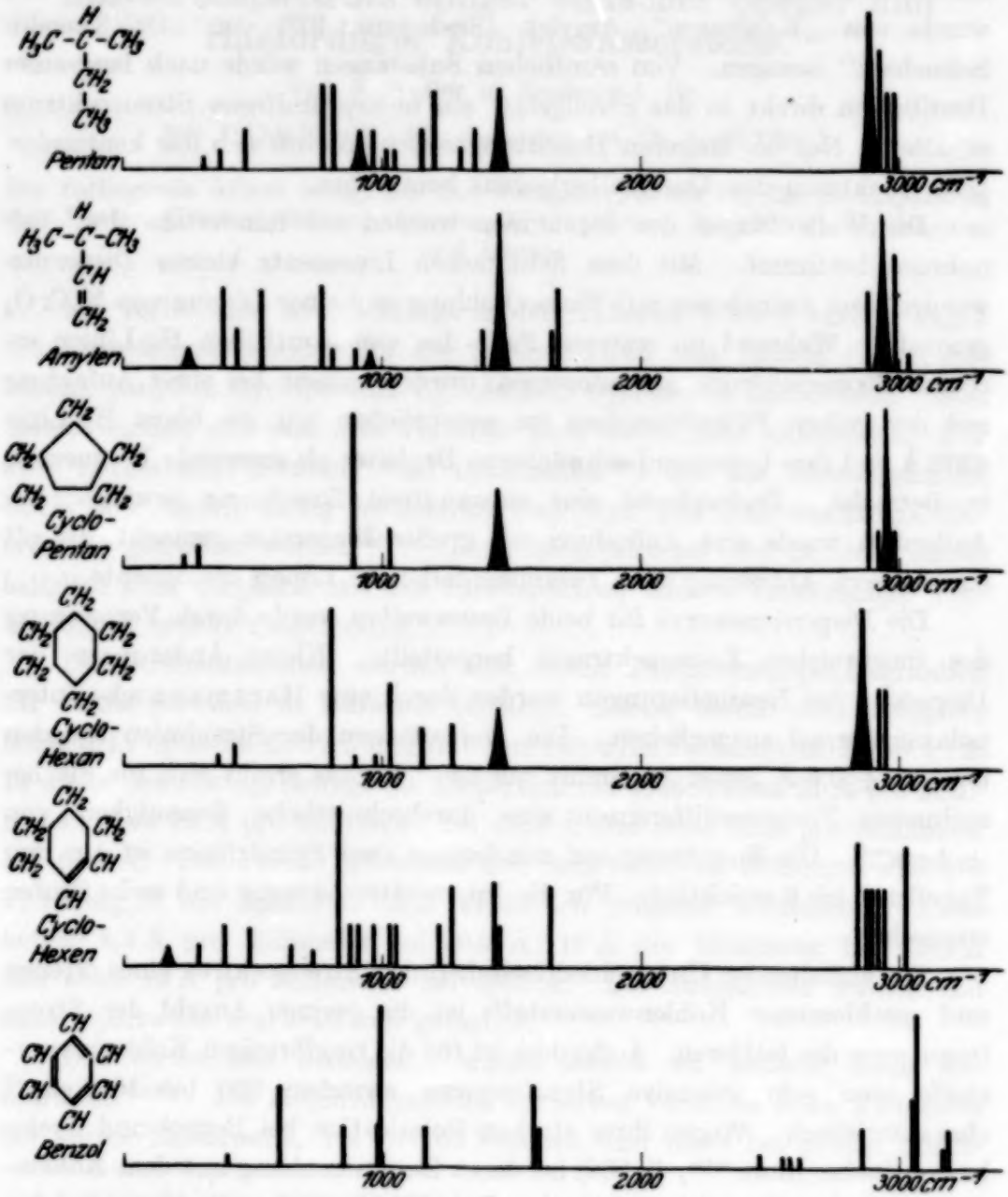


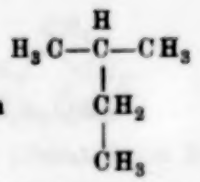
Fig. 1.

Es scheint sich hier um eine Grundschwingung des Kohlenstoffringes als Ganzen zu handeln, die wegen ihrer starken Intensität im Ramanstreu-

* R. Wierl, Ann. d. Phys. 8, 521, 1931.

Tabelle 1.

Pentan, C_5H_{12}, Isopropyläthan



(Primärlinien kaum verbreitert.)

Primärlinie	Intensität						
	00	0	1	2 s	2 s	1 d	1
4046 Å	—	385	468	769	805	919	964
4078	—	—	—	—	—	—	—
4339	—	—	—	—	—	—	—
4347	—	—	—	—	—	—	—
4358	308	373	466	770	803	916	957
Mittelwert cm^{-1} . .	308	379	467	770	804	917	960
λ in μ	32,4	26,4	21,4	13,0	$12,4_2$	$10,9_0$	$10,4_0$

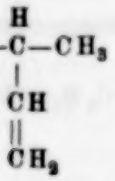
Primärlinie	Intensität						
	0	0	1	2	0	1	2 d d
4046 Å	1021	1045	1149	1190	1303	1357	1462
4078	—	—	—	—	—	—	—
4339	—	—	—	1197	—	—	—
4347	—	—	—	(1204)	—	—	—
4358	1017	1043	1147	(1200)	(1297)	(1359)	1457
Mittelwert cm^{-1} . .	1019	1044	1148	1196	1300	1358	1459
λ in μ	9,81	9,57	8,72	8,36	7,69	7,36	6,85

Primärlinie	Intensität			
	4 d	3	2	2
3650 Å	2872	2918	(2946)	(2976)
3655	—	(2911)	(2941)	(2973)
3663	(2881)	(2913)	2948	(2973)
4046	2877	(2914)	2950	(2966)
4078	(2875)	(2906)	(2937)	2967
4339	2879	—	—	(2975)
4347	—	—	—	(2973)
4358	(2874)	(2916)	2946	2970
Mittelwert cm^{-1} . .	2876	2914	2945	2972
λ in μ	3,48	3,42	3,39	3,36

Die eingeklammerten Frequenzdifferenzen in dieser und den folgenden Tabellen koinzidieren mit anderen Ramanfrequenzen oder Linien des Hg-Spektrums.

Tabelle 2.

Amylen, C_5H_{10},



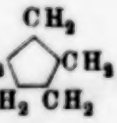
(Primärlinien stark verbreitert.)

Primärlinie	Intensität					
	0 *d*	2	1	2	2 *s*	0
4046 Å	—	(388)	—	534	764	804
4078	—	—	—	—	762	—
4339	—	—	—	(545)	—	—
4347	—	—	—	—	—	—
4358	+ 240	(+ 380)	+ 436	+ 520	765	801
	— 250	— 386	(— 445)	— 536		
Mittelwert cm^{-1} . .	245	385	440	534	764	802
λ in μ	40,8	26,0	22,7	$18{,}7_5$	13,1	$12{,}4_9$

Primärlinie	Intensität					
	0	0 *d*	1	4	1	2
4046 Å	897	(954)	(1386)	1451	(Hg) 4339	1678
4078	—	—	1396	—	—	—
4339	—	—	—	(1442)	—	—
4347	—	—	(1393)	(1448)	—	—
4358	896	952	(1385)	(1448)	1652	1677
Mittelwert cm^{-1} . .	896	953	1390	1447	1652	1678
λ in μ	$11{,}1_5$	10,5	7,2	6,90	6,05	5,96

Primärlinie	Intensität			
	2	4	3	0
3650 Å	(2872)	(2917)	(2969)	(3025)
3655	(2881)	(2934)	(2985)	(3018)
3663	(2874)	(2925)	(2977)	3033
4046	2872	2923	2972	3030
4078	—	(2518)	(2965)	(3029)
4339	—	—	—	—
4347	—	—	—	—
4458	2877	2929	2972	—
Mittelwert cm^{-1} . .	2876	2924	2973	3027
λ in μ	3,48	3,41	3,36	3,30

Tabelle 3.

Cyclopentan, C_5H_{10},  .

(Primärlinien kaum verbreitert.)

Primärlinie	Intensität				
	00	0 *d*	4	1	2
4046 Å	—	—	891	1030	1451
4078	—	—	883	—	—
4339	—	—	882	—	1457
4347	—	—	—	—	1446
4358	+ 235 — 227	+ 284 — 300	890	1031	1444
Mittelwert cm^{-1} . .	231	292	886	1031	1450
λ in μ	43,3	34,2	$11{,}2_8$	$9{,}7_0$	$6{,}9_0$

Primärlinie	Intensität				
	4	1	4 *d*	1	0
3650 Å	2872	(2900)	(2944)	(2969)	3870
3655	(2865)	(2911)	(2934)	(2978)	3865
3663	(2874)	(2908)	2936	—	3869
4046	2870	2903	2947	2972	—
4078	2867	—	—	—	—
4339	—	—	—	—	—
4347	—	—	—	—	—
4358	2870	2905	2950	2972	—
Mittelwert cm^{-1} . .	2870	2905	2942	2973	3868
λ in μ	3,48	3,44	3,39	3,36	$2{,}58_5$

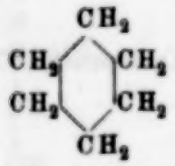
spektrum inaktiv sein muß und eine stark anharmonische Schwingung darstellt.

Für sämtliche untersuchten Substanzen wird ein aus mehreren Streulinien bestehendes C–H-Schwingungsspektrum zwischen 2800 bis 3200 cm^{-1} gefunden. Dieses ist neben der erwähnten Frequenz des Kohlenstoffringes am intensivsten im Streuspektrum, was durch die ebenfalls stark anharmonische C–H-Schwingung* zu erklären ist**. Eine widerspruchsfreie Zuordnung der C–H-Frequenzen, wie es von Dadieu und Kohl-

* A. Dadieu u. K. W. Kohlrausch, Wien. Ber. **138** [2a], 817, 1929.
** Cl. Schaefer u. F. Matossi, „Der Ramaneffekt", S. 12, 1930.

Tabelle 4.

Cyclohexan, C_6H_{12},



(Primärlinien schwach verbreitert.)

Primärlinie	Intensität							
	00	0	4	00	2	1	1	1 *d*
4046 Å	(360)	427	805	(896)?	1029	1157	1267	(1447)
4078	—	—	804	—	1031	(1158)	(1258)	—
4339	—	—	—	—	1029	—	—	(1444)
4347	—	—	—	—	—	1153	—	—
4358	369	(+420) −425	801	(971)?	1026	(1154)	1264	1441
Mittelwert cm^{-1} . .	365	424	803	—	1029	1156	1263	1444
λ in μ	27,4	23,6	$12{,}4_4$	—	$9{,}7_0$	8,65	$7{,}9_2$	$6{,}9_2$

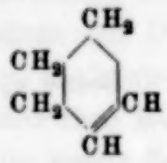
Primärlinie	Intensität		
	4 *d*	2	2
3650 Å	2855	2918	(2940)
3655	2853	2915	2943
3663	(2845)	2922	2943
4046	2850	(2921)	(2941)
4078	2842	(2921)	2938
4339	—	—	—
4347	—	—	—
4358	2854	2922	2939
Mittelwert cm^{-1} . .	2850	2920	2941
λ in μ	3,51	3,42	$3{,}39_5$

rausch* versucht worden ist, ist nicht möglich. Bemerkenswert ist das Auftreten einer Schwingung über 3000 cm^{-1} für die beiden Substanzen mit Kohlenstoffdoppelbindung (Amylen 3027 cm^{-1}; Cyclohexen 3024 cm^{-1}). Sie ist bei letzterem besonders intensiv. Sie entspricht also dem Typus $H-C\lessdot$. Allen Substanzen außer Benzol ist außerdem eine Frequenz bei 1450 cm^{-1} gemeinsam. Innerhalb der Fehlergrenzen ergibt sich für diese nahezu der gleiche Wert. Sie ist meist stark diffus und zeigt bei Cyclo-

* A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, Wien. Ber. **138** [2a], 1929.

Tabelle 5.

Cyclohexen, C_6H_{10},



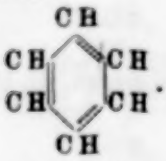
(Primärlinien stark verbreitert.)

Primärlinie	Intensität							
	0 *d*	0	1	1	0	00	4 *s*	1
4046 Å	—	(294)	395	492	653	731	829	880
4078	—	—	—	—	—	—	829	881
4339	—	—	(392)	(494)	—	—	823	—
4347	—	—	—	499	—	—	821	—
4358	173	(291)	+391 (−393)	493	645	—	+830 −826	876
Mittelwert cm^{-1} . .	173	292	393	494	649	731	826	879
λ in μ	57,8	34,2	$25,4_2$	$20,2_5$	$15,4_1$	$13,6_8$	12,2	$11,3_8$

Primärlinie	Intensität								
	1 .	1	1	1	1	2	2	1	2 *s*
4046 Å	908	968	1037	1056	(1223)	1267	1434	(1451)	1652
4078	—	956	(1034)	1056	—	(1262)	—	—	—
4339	—	—	—	—	(1216)	(1268)	—	—	—
4347	—	—	—	—	(1224)	(1275)	—	1444	—
4358	902	963	1036	1058	(1218)	1267	1427	(1448)	1647
Mittelwert cm^{-1} . .	905	963	1036	1057	1220	1266	1430	1448	1650
λ in μ	$11,0_5$	$10,3_8$	9,65	9,45	$8,2_0$	$7,9_0$	$6,9_9$	$6,9_2$	6,06

Primärlinie	Intensität					
	3	2	2	2 *d*	2	3
3650 Å	2837	—	—	2914	(2937)	3024
3655	—	—	—	—	(2942)	3018
3663	(2842)	—	(2882)	—	2943	3029
4046	2832	2864	2882	2910	2934	(3024)
4078	(2835)	(2872)		2918	—	(3022)
4339	—	—	—	—	—	—
4347	—	—	—	—	—	—
4358	2837	2861	2889	2909	2941	3026
Mittelwert cm^{-1} . .	2835	2862	2884	2914	2940	3024
λ in μ	$3,5_3$	$3,48_5$	$3,46_5$	3,43	3,40	$3,30_5$

Tabelle 6.

Benzol C_6H_6 

(Primärlinien sehr stark verbreitert).

Primärlinie	Intensität					
	00	2s	1	1	4	1
4046 Å	(404)	(606)	851	981	992	(1180)
4078	—	610	—	981	(991)	1177
4339	—	—	—	991		—
4347	—	—	—	991		—
4358	408	+ 597 — 604	(+ 882?) — 850	983	+ 992 — 993	(1174)
Mittelwert cm^{-1} . .	406	605	850	982	992	1178
λ in μ	24,6	16.5_2	$11,7_8$	$10,1_8$	$10,0_8$	$8,5_0$

Primärlinie	Intensität					
	2	1	00	00	00	00
4046 Å	1584	1606	2450	2544	2569	(2618)
4078	—	—	—	—	—	—
4339	—	—	—	—	—	—
4347	—	—	—	—	—	—
4358	1589	1603	—	—	—	—
Mittelwert cm^{-1} . .	1586	1604	2456	2544	2569	2618
λ in μ	$6,3_0$	$6,2_3$	4,08	$3,9_2$	$3,8_8$	$3,8_2$

Primärlinie	Intensität				
	1	2	4	0	1
3650 Å	2950	(3053)	3064	—	3188
3655	2948	3052	3065	—	3186
3663	2953	3052	3067	—	(3194)
4046	(2944)	3046	3063	3163	3183
4078	—	— 3057	—	—	—
4339	—	—	—	—	—
4347	—	—	—	—	—
4358	2952	3050	3067	—	—
Mittelwert cm^{-1} . .	2949	3051	3065	3163	3186
λ in μ	$3,3_9$	3,27	3,26	3,16	3,13

hexen eine Aufspaltung von 18 cm^{-1}. Das Fehlen dieser Frequenz im Streuspektrum von Benzol, macht die Annahme von D. H. Andrews* wahrscheinlich, daß sie der „Winkelschwingung" zweier Wasserstoffatome gegen das zentrale Kohlenstoffatom zuzuordnen ist.

Für Amylen und Cyclohexen wird die innere Schwingung der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome gegeneinander bei etwa 1650 cm^{-1} beobachtet. Für Amylen ist sie deutlich nach höheren Frequenzen verschoben und aufgespalten (1652 bis 1678 cm^{-1}). Die in Benzol beobachteten etwas niederen Frequenzen (1586 bis 1604 cm^{-1}) dürften auf die Sonderstellung der Kohlenstoffdoppelbindung im Benzolring zurückzuführen sein.

Hervorzuheben ist noch das Ergebnis, daß für die ringförmigen Kohlenwasserstoffe ein auffallend einfaches Streuspektrum gefunden wird, wie man es bisher für die Kohlenwasserstoffe mit offener Kohlenstoffkette vermißte. Besonders deutlich ist der Unterschied zwischen Cyclopentan und Pentan (Isopropyläthan) (siehe Fig. 1) zu sehen. Während für letzteres neun Frequenzen unter 1100 cm^{-1} gefunden werden, die gerade gleich der Anzahl der inneren Freiheitsgrade von fünf Kohlenstoffatomen sind, werden in Cyclopentan nur vier beobachtet, die außerdem nur sehr schwach sind gegen die intensive Grundfrequenz bei 886 cm^{-1}. Die Schwingungsmöglichkeiten eines Ringes müssen also bedeutend geringer sein gegen die einer offenen Kette. Bei Amylen tritt durch die Kohlenstoffdoppelbindung eine Versteifung ein, was sich im Streuspektrum durch die Frequenzlücke zwischen 1000 bis 1400 cm^{-1} bemerkbar macht. Das auffallend linienreiche Spektrum von Cyclohexen dürfte auf den chemisch labilen Charakter dieses Stoffes zurückzuführen sein sowie auf die durch die Doppelbindung im Ring verursachte Unsymmetrie.

Im Streuspektrum des Benzols wird, was bisher meines Wissens sämtlichen Beobachtern entgangen ist, ein um etwa 10 cm^{-1} nach kurzen Frequenzen verschobener schwächerer Begleiter der intensiven Ramanfrequenz 992 cm^{-1} gefunden. Die Linie 992 cm^{-1} ist deutlich getrennt beobachtet gefunden worden. Die Aufspaltung kann nicht durch einen Reflex der Linsenoptik vorgetäuscht sein, da sie für drei Primärlinien beobachtet wurde. Auch eine Täuschung durch ein „verwackeltes" Spektrum liegt nicht vor, da die Quecksilberlinien und die sonstigen Streulinien scharf abgebildet sind.

Außerdem wird eine neue schwache Frequenz von etwa 400 cm^{-1} beobachtet, wie sie nach den Ergebnissen der Ultrarotforschung** zu

* D. H. Andrews, Phys. Rev. **36**, 544, 1930.
** J. W. Ellis, Phys. Rev. **27**, 298, 1926.

erwarten war. Auch von D. H. Andrews* wird aus dem Temperaturverlauf der spezifischen Wärme des Benzols eine Frequenz dieser Größenordnung gefordert.

Die von R. W. Wood ** beobachteten Frequenzen zwischen 2400 bis 2700 cm^{-1} konnten von der Primärlinie 4046 Å angeregt, erneut ausgemessen werden.

Den benutzten Spektralapparat verdankt der Verfasser einer Stiftung der Helmholtzgesellschaft.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. Mie danke ich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.

Nachschrift bei der Korrektur. Nach Kenntnisnahme der Arbeit von P. Daure „Contribution expérimental à l'étude de l'effekt Raman" (Ann. de Phys. **12**, 375, 1929) ersehe ich, daß von Daure bereits eine mit meinen Ergebnissen übereinstimmende Zuordnung im Streuspektrum des Cyclo-Hexans getroffen worden ist. Die von P. Daure angegebenen Ramanfrequenzen sind folgende: 430, 800, 1030, 1160, 1270, 1360, 1440, 2660, 2700, 2860, 2930 cm^{-1}. Die schwachen Frequenzen 1360, 2660 und 2700 sind von mir nicht beobachtet worden, dagegen wurde von dem Verfasser neu beobachtet die schwache Frequenz 365 cm^{-1} und die Aufspaltung der Linie 2930 in 2920 und 2941 cm^{-1}.

Die in meinen Streuaufnahmen nur schwach angedeuteten Frequenzen 896 und 971 cm^{-1} entsprechen den starken ultraroten Absorptionsstellen des Cyclo-Hexans bei 11 μ, während für die starke Ramanfrequenz bei 800 cm^{-1} keine entsprechende ultrarote Absorptionsstelle beobachtet wird (Daure, l. c., S. 428).

---

* D. H. Andrews, Chem. Rev. **5**, 533, 1929; Proc. Roy. Acad. Amsterdam **29**, 744, 1926.

** R. W. Wood, Phys. Rev. **36**, 1431, 1930.

(Aus dem Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven/Holland.)

Beugung einer ebenen Welle an einem Spalt von endlicher Breite*.

Von **M. J. O. Strutt** in Eindhoven (Holland).

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. April 1931.)

Wir befassen uns im vorliegenden Aufsatz mit der Beugung einer ebenen Licht- oder Schallwelle an einem geraden Spalt in einer unendlich ausgedehnten ebenen Schirmwand.

Die klassische Beugungstheorie von Young, Fresnel und Kirchhoff operiert bekanntlich mit dem Huygensschen Prinzip; sie nimmt keine Rücksicht auf die strengen Grenzbedingungen der elektromagnetischen Lichttheorie oder der mathematischen Akustik. Diesen Mangel hat Kirchhoff selber erkannt [1]). Als erster hat H. Poincaré [2]) die Beugung des Lichtes an einem geraden Rand eines unendlich gut leitenden, ebenen Schirmes mathematisch streng in Angriff genommen. Die Lösung dieses Problems wurde dann von A. Sommerfeld [3]) vollendet.

K. Schwarzschild [4]) hat die Sommerfeldsche Lösung durch einen unendlichen Alternationsprozeß, dessen Konvergenz ihm nachzuweisen gelang, auf den Fall eines Spaltes erweitert. Hiermit ist prinzipiell wenigstens für senkrecht einfallende Wellen eine Lösung des uns interessierenden Problems geliefert.

Physikalisch kann man sich vorstellen, daß Sommerfelds Lösung, die ja als zu einem unendlich breiten Spalt gehörig aufgefaßt werden kann, wenn sie, wie von Schwarzschild durchgeführt, auf Spalte *endlicher* Breite erweitert wird, praktisch doch nur auf *sehr breite* Spalte anwendbar ist. Man kann dies auch mathematisch leicht zeigen, so zwar, daß eine Auswertung der Lösung von Schwarzschild für Spalte mäßiger Breite (z. B. einer Wellenlänge) nicht praktisch durchführbar erscheint. Dies hat auch Schwarzschild erkannt, wie aus folgendem Passus seiner Arbeit hervorgeht.

„Was der Lösung durch das Näherungsverfahren fehlt, ist die Berechenbarkeit — wenigstens die praktisch durchführbare — der höheren Glieder und damit des ganzen Intensitätsverlaufs für enge Spalte."

Eine von Schwarzschild in Aussicht gestellte Ergänzung in dieser Richtung scheint nicht erschienen zu sein [5]).

* Die Zitate beziehen sich auf den Literaturnachweis am Ende des Aufsatzes.

In der Optik sind allerdings Spalte von einer Wellenlänge Breite selten. Anders in der Akustik. Die Absorption des Schalles durch ein offenes Fenster ist ein Problem, das nicht vollständig beherrscht werden kann ohne eine Beugungstheorie, die auf Spalte von kleiner Breite anwendbar ist.

Nun liegt eine Lösung von Lord Rayleigh[6]) vor für Spalte von *sehr* kleiner Breite, gemessen an der Wellenlänge. Wie weit diese Lösung, die man in akustischen Abhandlungen vielfach erwähnt findet, gültig ist, darüber fehlte bis zur Stunde jeder Anhalt.

Aus den erwähnten Gründen fanden wir es der Mühe wert, das Beugungsproblem nochmals aufzurollen und eine neue Lösung anzugeben, von gleicher mathematischer Strenge wie die Schwarzschildsche, aber, anders wie jene, auf alle und insbesondere auch *enge* Spalte rechnerisch anwendbar. Unsere Lösung enthält die Formeln von Rayleigh, Sommerfeld und Schwarzschild als Spezialfälle.

Da es mathematisch von Schall- zu Lichtwellen nur ein geringer Schritt ist, haben wir gleich beide Wellenarten in unsere Lösung eingeschlossen. Für Lichtwellen haben wir Polarisation parallel und senkrecht zum Spalt betrachtet. Die Welle fällt dabei *schräg* auf den Spalt ein, was ebenfalls eine wesentliche Erweiterung der bisherigen Theorie bedeutet.

Die Durchführung der Lösung beruht auf der Anwendung Mathieuscher Funktionen[7]).

Wir beschäftigen uns mit den von Schwarzschild vernachlässigten engen Spalten als Sonderfall und zeigen, daß hier unsere Formeln im Limes, für verschwindende Spaltbreite, in die Rayleighschen übergehen.

Endlich zeigen wir numerisch am Beispiel einer akustischen Welle, daß die Rayleighsche Formel schon für Spalte von einer halben Wellenlänge Breite zu großen Fehlern Anlaß gibt, während überraschenderweise die Kirchhoffsche Formel hier schon innerhalb weniger Prozente gilt.

1. Mathematische Formulierung des Beugungsproblems für elektromagnetische und für akustische Wellen.

Im Falle elektromagnetischer Wellen nehmen wir die Schirmwand unendlich gut leitend an. Es muß somit auf der Wand diejenige Komponente der elektrischen Feldstärke, welche dieser Wand parallel gerichtet ist, verschwinden. Der Schirm befinde sich in der XZ-Ebene. Die Wellen sollen von der Richtung, wo Y positiv ist, aus dem Unendlichen auf den Schirm fallen. Die Wellennormale soll einen Winkel, dessen cos gleich β ist,

mit der Y-Achse bilden. Wir unterscheiden zwei wesentlich verschiedene Polarisationsrichtungen des einfallenden ebenen Wellenzuges:

1. Elektrischer Vektor parallel zu Z;
2. Magnetischer Vektor parallel zu Z.

Der andere Vektor liegt hierbei immer in der Wellenfrontebene und senkrecht zum oben genannten Vektor.

Im Falle 1 wählen wir den elektrischen Vektor als abhängige Veränderliche Φ. Offenbar ist auf dem Schirm hierbei $\Phi = 0$.

Im Falle 2 wählen wir den magnetischen Vektor als abhängige Variable Φ. Hier ist der elektrische Vektor proportional zu $\partial\Phi/\partial n$, wobei n die Richtung der Wellennormale anzeigt. Die Komponente des elektrischen Vektors parallel zur Schirmwand ist proportional zu $\partial\Phi/\partial y$. Dieser Ausdruck muß somit auf der Schirmwand verschwinden.

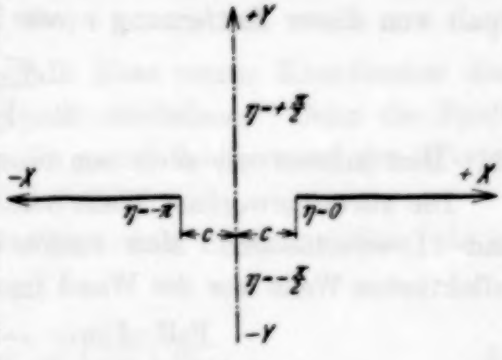


Fig. 1.
Spaltabmessungen und Koordinaten.

In beiden Fällen müssen die elektrischen und die magnetischen Vektoren stetig durch die Beugungsöffnung hindurchgehen. Dies bedingt, daß hier Φ, $\partial\Phi/\partial y$ und $\partial\Phi/\partial x$ stetig sein müssen.

Wir betrachten weiterhin eine ebene einfallende Schallwelle und benutzen in üblicher Weise das Geschwindigkeitspotential Φ als abhängige Variable. Auf der Schirmwand muß die Geschwindigkeit der Luftteilchen senkrecht zu dieser Wand, die vollkommen starr sein soll, gleich Null sein, also $\partial\Phi/\partial y = 0$ auf der Wand. In der Beugungsöffnung müssen wir die Stetigkeit von Druck und Geschwindigkeit verlangen. Diese sind stetig, sobald Φ, $\partial\Phi/\partial x$ und $\partial\Phi/\partial y$ stetig durch die Beugungsöffnung hindurchgehen.

Aus dieser Überlegung geht hervor, daß wir den Fall elektrischer Wellen jeder Polarisationsrichtung und den Fall akustischer Wellen vollständig beherrschen, sobald wir die zwei mathematischen Probleme:

I. $\Phi = 0$ auf der Wand, $\Phi, \partial\Phi/\partial x$ und $\partial\Phi/\partial y$ stetig in der Beugungsöffnung,

II. $\partial\Phi/\partial y = 0$ auf der Wand, Φ, $\partial\Phi/\partial x$ und $\partial\Phi/\partial y$ stetig in der Öffnung

gelöst haben.

Außer diesen Bedingungen auf der Wand und in der Beugungsöffnung muß die mathematische Lösung, damit sie physikalisch einer ebenen einfallenden, zurückgeworfenen und einer hinter der Wand vom Spalt auslaufenden Welle entspricht, noch einige „Bedingungen im Unendlichen" erfüllen.

Als einfallende Welle nehmen wir an:

$$\left.\begin{array}{l} e^{+ik\beta y - ikaz}, \\ \alpha^2 + \beta^2 = 1, \\ k = 2\pi/\lambda, \\ \lambda \text{ Wellenlänge}, \end{array} \quad (i = \sqrt{-1}).\right\} \tag{1}$$

Unserem zweidimensionalen Problem entsprechend hängt die auslaufende Welle vom Spalt hinter der Wand in großer Entfernung vom Spalt von dieser Entfernung r wie

$$\frac{e^{-ikr}}{\sqrt{r}}$$

ab. Dies müssen wir auch von unserer mathematischen Lösung fordern.

Die zurückgeworfene Welle vor der Schirmwand ist in den Fällen I und II verschieden. Man findet leicht, daß die Wellenamplitude der reflektierten Welle vor der Wand im Unendlichen sich im

$$\left.\begin{array}{l} \text{Fall I wie } -e^{-ik\beta y - ikaz}, \\ \text{Fall II wie } e^{-ik\beta y - ikaz} \end{array}\right\} \tag{2}$$

verhält. Durch Gleichung (1) und (2) ist auf der Wand das Verschwinden von Φ bzw. $\partial\Phi/\partial y$ verbürgt.

Wir haben zu (1) und (2) noch jene Ausdrücke zu addieren, welche von der Beugung am Spalt herrühren. Vor der Wand (pos. y) sei der betreffende Ausdruck ψ, hinter der Wand (neg. y) χ genannt.

Diese *Beugungsfunktionen* müssen im Zusammenhang mit den hingeschriebenen Ausdrücken (1) und (2) folgende Gleichungen befriedigen:

$$\left.\begin{array}{l} \text{Fall I. } \psi \text{ und } \chi = 0 \text{ auf der Wand,} \\ \qquad \text{in der Öffnung: } \psi = \chi, \quad \dfrac{\partial\psi}{\partial y} + 2ik\beta e^{-ikaz} = \dfrac{\partial\chi}{\partial y}, \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \dfrac{\partial\chi}{\partial x} = \dfrac{\partial\psi}{\partial x}. \\ \text{Fall II. } \dfrac{\partial\psi}{\partial y} = 0 \text{ und } \dfrac{\partial\chi}{\partial y} = 0 \text{ auf der Wand,} \\ \qquad \text{in der Öffnung: } \dfrac{\partial\psi}{\partial y} = \dfrac{\partial\chi}{\partial y}, \quad \psi + 2e^{-ikaz} = \chi, \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \dfrac{\partial\psi}{\partial x} - 2ik\alpha e^{-ikaz} = \dfrac{\partial\chi}{\partial x}. \end{array}\right\} \tag{3}$$

Es ist jetzt unsere Aufgabe, Funktionen ψ und χ zu finden, welche diesen Gleichungen genügen. Offenbar brauchen wir im Falle I und II jeweils nur die drei zuerst hingeschriebenen Formeln (3) zu berücksichtigen. Die vierte Gleichung ist dann von selbst befriedigt.

II. Elliptische Koordinaten; Mathieusche Gleichungen und die hier benötigte Form ihrer Lösungen.

Wir nehmen die Spaltbacken ($x = \pm c$) als Brennpunkte eines Systems von konfokalen Ellipsen und Hyperbeln. Diese Ellipsen und Hyperbeln benutzen wir als Koordinaten*:

$$x = c \operatorname{ch} \xi \cos \eta,$$
$$y = c \operatorname{sh} \xi \sin \eta.$$

Wir können leicht einsehen, weshalb diese neuen Koordinaten dem vorliegenden Problem besonders angepaßt erscheinen. Denn die Spaltöffnung entspricht dem Wert $\xi = 0$; die ganze Schirmwand den Werten $\eta = 0$ (+ X-Achse) und $\eta = \pi$ (− X-Achse).

Unsere abhängige Variable Φ genügt sowohl im elektrischen wie im akustischen Falle der Wellengleichung:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \Phi, \tag{4}$$

wobei die Zeitabhängigkeit der elektromagnetischen und akustischen Größen durch den Faktor $e^{i\omega t}$ (ω Kreisfreq.) gegeben ist. Dieser Gleichung genügen auch die im vorigen Abschnitt eingeführten Beugungsfunktionen ψ und χ. Auf die oben definierten elliptischen Koordinaten transformiert schreibt sich (4):

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} = -\Phi \cdot 2h^2 \cdot \{\operatorname{ch} 2\xi - \cos 2\eta\}, \quad 2h^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \cdot \frac{c^2}{2}. \tag{5}$$

Diese partielle Differentialgleichung suchen wir nach Bernoulli durch Trennen der Variablen zu lösen:

$$\Phi = \Xi(\xi) \cdot H(\eta),$$

wodurch die beiden gewöhnlichen Differentialgleichungen:

$$\frac{d^2 H}{\partial \eta^2} + H(\Lambda - 2h^2 \cos 2\eta) = 0, \tag{6}$$

$$\frac{d^2 \Xi}{\partial \xi^2} + \Xi(-\Lambda + 2h^2 \operatorname{ch} 2\xi) = 0 \tag{7}$$

* ch = cosinus hyperbolicus; sh = sinus hyperbolicus.

entstehen. Offenbar geht (7) aus (6) hervor durch Ersetzen von η durch $i\xi$. Wir brauchen uns mathematisch deshalb nur mit (6) wesentlich zu beschäftigen. In den folgenden Zeilen findet man die für ein Verständnis unserer Lösung notwendigen Tatsachen über die Mathieuschen Gleichungen (6) und (7). Im übrigen sei auf die Literatur verwiesen [8]).

Wir suchen Lösungen von (6), welche periodisch in η sind, mit der Grundperiode 2π. Hierdurch ist der Eigenwertparameter A festgelegt. Es gibt solche Lösungen, die gerade, und solche, die ungerade Funktionen von η sind. Wir nennen sie bzw.

$$C_n(-h^2, \eta) \quad \text{und} \quad S_n(-h^2, \eta).$$

Der Index n ist bestimmt durch die Forderung:

$$\lim_{h \to 0} C_n(-h^2, \eta) = \cos n\eta,$$
$$\lim_{h \to 0} S_n(-h^2, \eta) = \sin n\eta.$$

Diese periodischen Lösungen sind überall reguläre Funktionen von η. Folglich kann man sie in Fouriersche Reihen entwickeln:

$$\left.\begin{aligned} C_n(-h^2, \eta) &= \sum_{m=0}^{\infty} A_{n,m}(-h^2) \cdot \cos m\eta, \\ S_n(-h^2, \eta) &= \sum_{m=1}^{\infty} B_{n,m}(-h^2) \cdot \sin m\eta. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Jene Fourierreihen, die für $h = 0$ mit einem ungeraden m anfangen, haben für alle n nur Glieder mit ungeradem m, ähnlich die Fourierreihen, die für $h = 0$ mit geradem m anfangen. Wie aus (6) hervorgeht, gilt:

$$C_n(-h^2, \eta) = (-1)^l \cdot \begin{cases} C_n\left(h^2, \frac{\pi}{2} - \eta\right), & l = \frac{n}{2} \text{ bei geradem } n, \\ S_n\left(h^2, \frac{\pi}{2} - \eta\right), & l = \frac{n-1}{2} \text{ bei ungeradem } n. \end{cases}$$

Über die Koeffizienten der Reihen (8), die ganze transzendente Funktionen von h^2 sind, werden wir im nächsten Abschnitt Näheres mitteilen.

Wir gehen jetzt zur Gleichung (7) über. Offenbar bekommen wir Lösungen dieser Gleichung, wenn wir in (8) η durch $i\xi$ ersetzen. Die so entstandenen Lösungen genügen aber nicht den Bedingungen, die wir für unendliches ξ stellen. Wir fordern, daß alle Lösungen von (7), die hier betrachtet werden, für $\xi \to \infty$ sich wie

$$\text{const} \frac{e^{-ikr}}{\sqrt{r}}, \quad \text{mit } r = \frac{c}{2} \cdot e^{\xi} \tag{9}$$

verhalten, wobei der konstante Faktor nicht von ξ abhängt. Die Lösungen, welche durch Ersetzen von η in (8) durch $i\xi$ entstehen, verhalten sich für $\xi \to \infty$ wie $\dfrac{\sin k r}{\sqrt{r}}$ oder $\dfrac{\cos k r}{\sqrt{r}}$.

Lösungen von (7), die im Unendlichen in (9) übergehen, sind von Heine[9]) und Sieger[10]) angegeben worden. Wir benutzen die Reihen des zuletzt genannten Autors (bis auf geringe Änderungen der Bezeichnungen), da sie bessere Konvergenzeigenschaften zeigen. Diese Lösungen lauten:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{C}_{2n}(-h^2, i\xi) &= \sum_{m=0}^{\infty} A_{2n,2m}(-h^2)\cdot H_m^{(2)}(he^{\xi})\cdot J_m(he^{-\xi}),\\
\mathfrak{C}_{2n+1}(-h^2, i\xi) &= \operatorname{ch}\xi\cdot\sum_{m=1}^{\infty} a_{2n+1,m}(-h^2)\cdot H_m^{(2)}(he^{\xi})\cdot J_m(he^{-\xi}),\\
\mathfrak{S}_{2n}(-h^2, i\xi) &= \operatorname{sh}\xi\cdot\operatorname{ch}\xi\cdot\sum_{m=1}^{\infty} b_{2n,m}(-h^2)\cdot H_{m+1}^{(2)}(he^{\xi})\cdot J_{m+1}(he^{-\xi}),\\
\mathfrak{S}_{2n+1}(-h^2, i\xi) &= \operatorname{sh}\xi\cdot\sum_{m=1}^{\infty} b_{2n+1,m}(-h^2)\cdot H_m^{(2)}(he^{\xi})\cdot J_m(he^{-\xi}).
\end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Hierbei ist $H_m^{(2)}$ die Hankelsche Funktion zweiter Art m-ter Ordnung, J_m die Besselsche Funktion erster Art m-ter Ordnung. Die Koeffizienten $A_{2n,2m}$ aus (10) sind die gleichen wie die entsprechenden in (8). Die übrigen Koeffizienten von (10) berechnen sich aus den Koeffizienten (8), die zum gleichen h gehören, wie folgt:

$$\left.\begin{aligned}
a_{2n+1,m} &= (-1)^m\cdot m\cdot\{A_{2n+1,1} + A_{2n+1,3} + \cdots A_{2n+1,2m-1}\},\\
b_{2n+1,m} &= m\{B_{2n+1,1} - B_{2n+1,3} + \cdots (-1)^{m+1} B_{2n+1,2m-1}\}\\
&\qquad \text{usw.}
\end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Auf die Ableitung der Formeln (10) und (11) gehen wir, obwohl sie prinzipiell einfach ist, hier der Raumersparnis wegen nicht ein. Die Reihen (10) konvergieren alle für $\xi > 0$, und zwar sehr rasch wegen der Funktionen J_m, deren Argument schon für mäßiges ξ sehr klein ist. Für $\xi \to \infty$ reduzieren sich alle Reihen (10) auf das erste Glied und dies verhält sich dabei, der bekannten Eigenschaft von $H^{(2)}$ zufolge, wie (9), womit unsere Funktionen (10) die Bedingungen im Unendlichen erfüllen.

III. Die Koeffizienten der Mathieuschen Funktionen.

Wir brauchen für unsere Rechnung numerisch die Koeffizienten der Reihen (8). Aus diesen berechnen sich dann in einfacher Weise jene der Reihen (10). Für kleine h sind die Potenzreihen, welche E. Mathieu[11]) für diese Koeffizienten angegeben hat, obwohl ihr allgemeines Glied nicht bekannt ist, doch gut brauchbar. Diese Potenzreihen lauten:

$$A_{0,0} = 1$$

$$A_{0,2} = -\frac{h^2}{2} + \frac{7h^6}{2^7} + 0(h^{10})$$

$$A_{0,4} = \frac{h^4}{32} - \frac{10h^8}{2^8 \cdot 3^3} + 0(h^{12}),$$

$$A_{0,6} = -\frac{h^6}{2^7 \cdot 3^2} + 0(h^{10}),$$

$$A_{0,8} = \frac{h^8}{2^{13} \cdot 3^2} + 0(h^{12}),$$

. . . . . .

$$A_{2,0} = \frac{h^2}{4} - \frac{5h^6}{192} + \frac{1363 \cdot h^{10}}{221\,184} + 0(h^{14}),$$

$$A_{2,2} = 1,$$

$$A_{2,4} = -\frac{h^2}{12} - \frac{43h^6}{13\,824} + \frac{21\,059}{79\,626\,240} h^{10} + 0(h^{14}),$$

$$A_{2,6} = \frac{h^4}{384} + \frac{287h^8}{2\,211\,840} + 0(h^{12}),$$

$$A_{2,8} = -\frac{h^6}{23\,040} - \frac{41h^{10}}{16\,588\,800} + 0(h^{14}),$$

$$A_{2,10} = \frac{h^8}{2\,211\,840} + 0(h^{12}),$$

$$A_{2,12} = -\frac{h^{10}}{309\,657\,600} + 0(h^{14}),$$

. . . . . .

$$A_{4,0} = \frac{h^4}{192} - \frac{h^8}{92\,160} + 0(h^{12}),$$

$$A_{4,2} = \frac{h^2}{12} + 11\frac{h^6}{17\,280} - \frac{439h^{10}}{62\,208\,000} + 0(h^{14}),$$

$$A_{4,4} = 1,$$

$$A_{4,6} = -\frac{h^2}{20} - \frac{13h^6}{96\,000} - \frac{4037h^{10}}{2\,419\,200\,000} + 0(h^{14}),$$

$$A_{4,8} = \frac{h^4}{960} + 23\frac{h^8}{6\,048\,000} + 0(h^{12}),$$

$$A_{4,10} = -\frac{h^6}{80\,640} - \frac{53h^{10}}{1\,032\,192\,000} + 0(h^{14}),$$

$$A_{4,12} = \frac{h^8}{10\,321\,920} + 0(h^{12}),$$

$$A_{4,14} = -\frac{h^{10}}{1\,857\,945\,600} + 0(h^{14}).$$

. . . . . .

Ähnliche Reihen gelten für die übrigen Koeffizienten, die wir hier der Raumersparnis wegen nicht hinschreiben, weil wir sie im vorliegenden Aufsatz *numerisch* nicht verwenden.

Wir sehen aus den gerade hingeschriebenen Ausdrücken, daß jene Koeffizienten $A_{k,l}$ oder $B_{k,l}$, deren beide Indizes k und l gleich sind, gleich Eins werden. Offenbar liegt das daran, daß wir von unseren Funktionen gefordert haben, daß

$$\lim_{h \to 0} C_n(-h^2, \eta) = \cos n\eta,$$

$$\lim_{h \to 0} S_n(-h^2, \eta) = \sin n\eta.$$

Die Koeffizienten $A_{k,l}$ oder $B_{k,l}$, deren Indizes sich um zwei unterscheiden: $k = l \pm 2$, sind für kleine h proportional zu h^2; jene, deren Indizes sich um vier unterscheiden: $k = l \pm 4$ sind für kleine h proportional zu h^4 usw.

Wir haben einige der oben hingeschriebenen Koeffizienten, da wir sie numerisch im Abschnitt VI brauchen, für verschiedene h ausgerechnet. In den Tafeln findet man die Größe A_{nm} aus (8).

m	$n=0$	2	m	$n=0$	2
	$h^2 = 0{,}2$			$h^2 = 0{,}75$	
0	1	0,049 ε	0	1	0,178
2	− 0,099 6	1	2	− 0,352	1
4	0,001 24	− 0,016 7	4	0,016 2	− 0,063 7
6	− 0,000 007 0	0,000 104	6	− 0,000 621	0,001 51
8	0,000 000 02	− 0,000 000 3	8	0,000 004 3	− 0,000 018 3
	$h^2 = 0{,}5$			$h^2 = 1$	
0	1	0,122	0	1	0,230
2	− 0,243	1	2	− 0,445	1
4	0,007 54	− 0,042 0	4	0,026 9	− 0,086 1
6	− 0,000 184	0.000 659	6	− 0,000 869	0,002 73
8	0,000 000 8	− 0,000 005	8	0,000 013 57	− 0,000 046

Wir geben noch eine Tabelle der Funktionen

$$\mathfrak{C}_{2n}(-h^2, 0),$$

für verschiedene Werte von n und h, wie wir sie in unserer numerischen Rechnung verwenden:

n	$h^2 = 0{,}2$	0,5	0,75	1,0
0	0,908 $+ i \cdot 0{,}539$	0,799 $+ i \cdot 0{,}251$	0,729 $+ i \cdot 0{,}150$	0,672 $+ i \cdot 0{,}0907$
2	− 0,002 58 $- i \cdot 0{,}334$	− 0,0160 $- i \cdot 0{,}351$	− 0,0355 $- i \cdot 0{,}366$	− 0,0602 $- i \cdot 0{,}376$
4	0,0000 $+ i \cdot 0{,}165$	0,0000 $+ i \cdot 0{,}161$	0,0000 $+ i \cdot 0{,}164$	0,0000 $+ i \cdot 0{,}167$

Für größere Werte von h^2 als die in den Tafeln benutzten, genügen die Mathieuschen Potenzreihen nicht mehr. Ihre Fortsetzung für höhere Potenzen erfordert sehr langwierige Rechnungen. Deshalb ist hier ein anderer Weg vorzuziehen, der von Ince[8b]) und Goldstein[8c]) beschritten

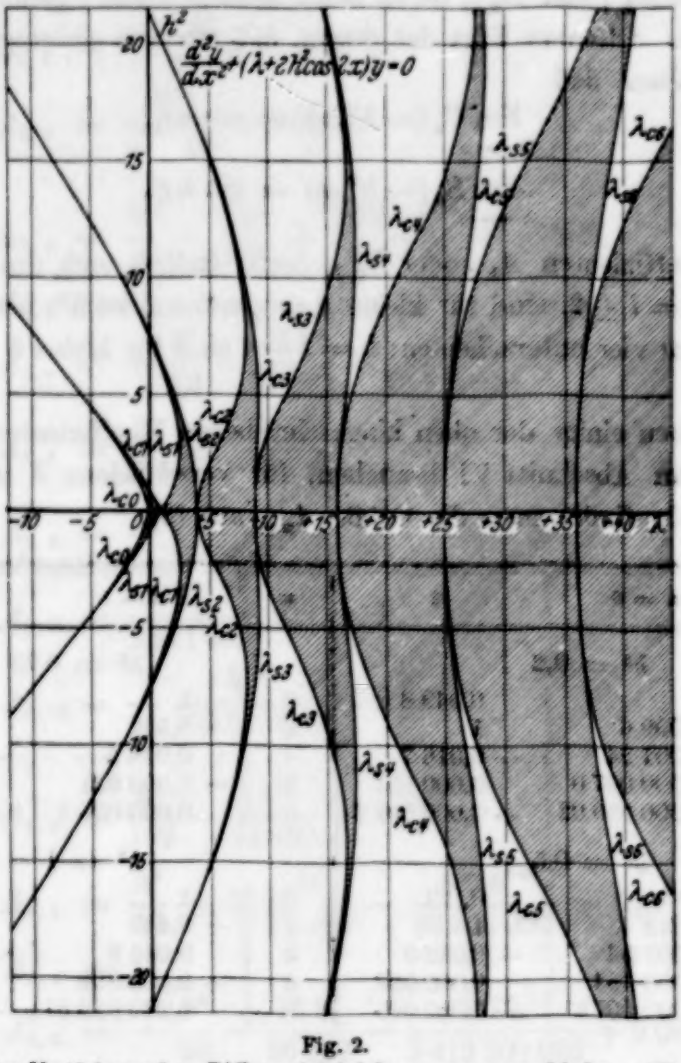


Fig. 2.
Eigenwerte λ der Mathieuschen Differentialgleichung, zu verschiedenen Werten des Parameters h und zu verschiedenen Eigenfunktionen S_n bzw. C_n gehörend.

wurde und auf einem Approximationsverfahren durch Kettenbrüche beruht. Für einige Mathieusche Funktionen hat insbesondere Goldstein (l. c.) diese Koeffizienten bis zu sehr großen Werten von h numerisch angegeben. Sobald solche Tafeln auch für die Mathieuschen Funktionen höherer Ordnung vorliegen, steht ihrer Anwendung und damit der numerischen Auswertung unserer Formeln des nächsten Abschnittes für beliebige h nichts mehr im Wege.

Nach der Formel (5) ist

$$h = \frac{2\pi c}{2\lambda},$$

d. h. h gleich der Spaltbreite $2c$, multipliziert mit π und dividiert durch die doppelte Wellenlänge 2λ. Für $h = 1$ haben wir somit einen Spalt von etwa $^2/_3$ Wellenlänge Breite. Deshalb sind die h-Werte, die wir in unseren Tafeln angeben, zur numerischen Rechnung besonders interessant, denn sie enthalten gerade jenes Gebiet der Spaltbreite, für welches die Rayleighsche Grenzformel für sehr kleine Spaltbreiten in die Kirchhoffsche für sehr große Spaltbreiten übergehen muß. Wie wir im Abschnitt VI zeigen, gilt die Kirchhoffsche Formel für $h = 1$ schon für gewisse Zwecke innerhalb einiger Prozente. Damit entfällt von selbst die Notwendigkeit, unsere Formeln des nächsten Abschnittes für größere h-Werte numerisch anzuwenden. Alles, was wir wissen wollten: die Größe der Gültigkeitsgebiete von Kirchhoffs und Rayleighs Formeln, können wir aus Rechnungen mit den h-Werten in den obigen Tafeln erfahren.

Der Übersicht wegen haben wir in Fig. 2 den Eigenwertparameter Λ der Gleichungen (6) und (7) als Funktion von h für die verschiedenen Mathieuschen Funktionen aufgetragen.

Die Mathieuschen Funktionen (8) genügen den Orthogonalitätsgleichungen

$$\int_0^\pi d\eta \cdot S_n \cdot S_m = 0, \quad \int_0^\pi d\eta \cdot C_n \cdot C_m = 0, \quad n \neq m. \tag{12}$$

IV. Lösung der Beugungsprobleme.

Wir beschäftigen uns zunächst mit dem Problem I. Die Lösung setzt sich hier wie folgt zusammen:

$$\text{Für pos. } y\text{: } \Phi = e^{+ik\beta y - ikax} - e^{-ik\beta y - ikax} + \psi,$$
$$\text{für neg. } y\text{: } \Phi = \chi.$$

Diese Lösung befriedigt die Grenzbedingungen:

$$\Phi = 0 \text{ auf der Wand, } \Phi, \frac{\partial \Phi}{\partial x} \text{ und } \frac{\partial \Phi}{\partial y} \text{ stetig im Spalt,}$$

sobald ψ und χ den ersten vier Gleichungen (3) genügen. Wir setzen:

$$\psi = -\chi = \sum_{n=1}^{\infty} D_{2n} \cdot \mathfrak{S}_{2n}(-h^2, i\xi) \cdot S_{2n}(-h^2, \eta)$$
$$+ \sum_{n=0}^{\infty} E_{2n+1} \cdot \mathfrak{S}_{2n+1}(-h^2, i\xi) \cdot S_{2n+1}(-h^2, \eta) \tag{13}$$

und suchen die konstanten Koeffizienten D_{2n} und E_{2n+1} aus den Grenzbedingungen zu bestimmen. Zunächst bemerken wir, daß ψ und χ für $\eta = 0$ und $\eta = \pi$ verschwinden, wodurch ψ auf der Wand Null wird, wie gefordert. Zur Bestimmung von den D und E bleibt uns die Gleichung:

$$\left\{\frac{\partial \psi}{\partial y} - \frac{\partial \chi}{\partial y}\right\}_{\xi=0} = \left\{\frac{2}{c\sqrt{1-\cos^2\eta}}\frac{\partial \psi}{\partial \xi}\right\}_{\xi=0} = -2ik\beta e^{-ikax}. \quad (14)$$

Mit Hilfe der Formel:

$$(e^{-ikax})_{\xi=0} = e^{-ikc\alpha\cos\eta}$$
$$= J_0(kc\alpha) + 2\sum_{s=1}^{\infty}(-i)^s \cdot J_s(kc\alpha)\cdot\cos s\eta \quad (15)$$

gelingt diese Bestimmung leicht, sobald wir von den Orthogonalitätseigenschaften (12) der in (13) verwendeten Mathieuschen Funktionen S_{2n} bzw. S_{2n+1} Gebrauch machen. Wir multiplizieren zunächst die Gleichung (14) links und rechts mit $c\cdot\sin\eta\cdot S_{2n}(-h^2,\eta)$ und integrieren über η von 0 bis π. Nur jene Glieder der Reihe (15), die ungerades s haben, liefern einen Beitrag und wir erhalten:

$$D_{2n} = \frac{-ikc\beta}{N_{2n}\cdot\mathfrak{S}'_{2n}(-h^2,0)}\cdot\int_0^{\pi} d\eta\cdot\sin\eta\cdot S_{2n}(-h^2,\eta)$$
$$\cdot\left\{2\sum_{s=0}^{\infty}(-i)^{2s+1}\cdot J_{2s+1}(kc\alpha)\cdot\cos(2s+1)\eta\right\}\cdot \quad (16)$$

Hierbei ist:

$$N_{2n} = \int_0^{\pi}\{S_{2n}(-h^2,\eta)\}^2\,d\eta,$$
$$\mathfrak{S}'_{2n}(-h^2,0) = \left\{\frac{d\,\mathfrak{S}(-h^2,i\xi)}{d\xi}\right\}_{\xi=0}.$$

In analoger Weise erhalten wir die Koeffizienten E_{2n+1}, indem wir (14) links und rechts mit $c\cdot\sin\eta\cdot S_{2n+1}(-h^2,\eta)$ multiplizieren und über η von 0 bis π integrieren:

$$E_{2n+1} = \frac{-ikc\beta}{N_{2n+1}\cdot\mathfrak{S}'_{2n+1}(-h^2,0)}\cdot\int_0^{\pi} d\eta\cdot\sin\eta\cdot S_{2n+1}(-h^2,\eta)$$
$$\cdot\left\{J_0(kc\alpha) + 2\sum_{s=1}^{\infty}(-1)^s\cdot J_{2s}(kc\alpha)\cdot\cos 2s\eta\right\} \quad (17)$$

Die Bedeutung der Symbole ist analog denjenigen in Gleichung (16). Mit den Gleichungen (13), (16) und (17) haben wir das Beugungsproblem I

streng gelöst. Die gleichmäßige Konvergenz der Reihe (13) folgt aus den Sätzen über die Entwickelbarkeit willkürlicher Funktionen nach Liouvilleschen Eigenfunktionen, wenn man beachtet, daß der Betrag von $\mathfrak{S}_{2n}$ und $\mathfrak{S}_{2n+1}$ für alle ξ endlich ist. Auf den Beweis soll hier nicht eingegangen werden. Außerdem genügt unsere Lösung der „Bedingung im Unendlichen", da $\mathfrak{S}_{2n}$ und $\mathfrak{S}_{2n+1}$ für $\xi \to \infty$ sich alle wie

$$\frac{\text{const}}{\sqrt{r}}\, e^{-ikr}$$

verhalten.

Die Lösung des Problems II, die wir jetzt hinschreiben, verläuft genau so einfach, wie jene des Problems I. Es ist:

$$\text{für pos. } y\text{: } \Phi = e^{ik\beta y - ikax} + e^{-ik\beta y - ikax} + \psi,$$
$$\text{für neg. } y\text{: } \Phi = \chi.$$

Die Grenzbedingungen: $\dfrac{\partial \Phi}{\partial y} = 0$ auf der Wand, Φ, $\dfrac{\partial \Phi}{\partial x}$ und $\dfrac{\partial \Phi}{\partial y}$ stetig im Spalt, sind befriedigt, wenn ψ und χ den zweiten vier Gleichungen von (3) genügen.

Es sei:

$$\psi = -\chi = \sum_{n=0}^{\infty} F_{2n} \cdot \mathfrak{C}_{2n}(-h^2, i\xi) \cdot C_{2n}(-h^2, \eta)$$
$$+ \sum_{n=0}^{\infty} G_{2n+1} \cdot \mathfrak{C}_{2n+1}(-h^2, i\xi) \cdot C_{2n+1}(-h^2, \eta). \qquad (18)$$

Offenbar verschwinden $\partial\psi/\partial y$ und $\partial\chi/\partial y$, die für $\eta = 0$ bzw. π (auf der Wand) proportional zu $\partial\psi/\partial\eta$ und $\partial\chi/\partial\eta$ sind, auf der Wand. Hierdurch ist die Bedingung: $\partial\Phi/\partial y = 0$ auf der Wand befriedigt. Bleiben die Stetigkeitsbedingungen im Spalt. Der Differentialquotient $\partial\Phi/\partial y$ ist hier stetig, denn es ist:

$$\text{für pos. } y\text{: } \left.\frac{\partial \Phi}{\partial y}\right|_{\xi=0} = +\frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \cdot \frac{1}{c\sqrt{1-\cos^2\eta}},$$
$$\text{für neg. } y\text{: } \left.\frac{\partial \Phi}{\partial y}\right|_{\xi=0} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \cdot \frac{1}{c\sqrt{1-\cos^2\eta}}.$$

Wegen unserer Wahl (18) ist somit:

$$\frac{\partial \psi}{\partial y} = \frac{\partial(\chi)}{\partial y}.$$

Die andere Stetigkeitsbedingung im Spalt (Φ stetig) liefert uns alle Koeffizienten F und G aus (18). Hierzu multiplizieren wir beide Seiten der Gleichung:

$$(\psi - \chi)_{t=0} = 2\,\psi|_{t=0} = -2\,e^{-ikax} = -2\,e^{-ikc\alpha\cos\eta}$$
$$= -2\left\{J_0(kc\alpha) + \sum_{s=1}^{\infty}(-i)^s \cdot J_s(kc\alpha)\cdot\cos s\eta\right\} \tag{19}$$

mit $C_{2n}(-h^2,\eta)$ und integrieren über η von 0 bis π. Alle Glieder mit ungeradem Index der Reihen links und rechts in (19) fallen heraus und wir erhalten:

$$\left.\begin{aligned} F_{2n} &= \frac{-1}{N_{2n}\cdot\mathfrak{C}_{2n}(-h^2,0)}\cdot\int_0^{\pi} d\eta\cdot C_{2n}(-h^2,\eta) \\ &\quad\cdot\left\{J_0(kc\alpha) + \sum_{s=1}^{\infty}(-1)^s\cdot J_{2s}(kc\alpha)\cdot\cos 2s\eta\right\}, \\ N_{2n} &= \int_0^{\pi}\{C_{2n}(-h^2,\eta)\}^2\cdot d\eta. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

In analoger Weise multiplizieren wir jetzt beide Seiten von (19) mit C_{2n+1} und integrieren wieder über η von 0 bis π. Diesmal fallen alle geraden Reihenglieder heraus und wir erhalten:

$$G_{2n+1} = \frac{-1}{N_{2n+1}\cdot\mathfrak{C}_{2n+1}(-h^2,0)}\cdot\int_0^{\pi} d\eta\cdot C_{2n+1}(-h^2,\eta)$$
$$\cdot\left\{\sum_{s=0}^{\infty}(-i)^{2s+1}\cdot J_{2s+1}(kc\alpha)\cdot\cos(2s+1)\eta\right\}\cdot \tag{21}$$

Hiermit ist auch das Beugungsproblem II durch die Gleichungen (18), (20) und (21) vollständig gelöst. Über die Konvergenz der lösenden Reihe kann man Gleiches bemerken wie oben.

V. Die Rayleighschen Formeln als Grenzfälle unserer allgemeinen Lösung, wenn die Wellenlänge sehr groß wird.

Lord Rayleigh hat die beiden gerade behandelten Probleme I und II in seiner zitierten Arbeit [6]) für den folgenden Grenzfall gelöst.

$\alpha = 0$ (Front der primär einfallenden Welle parallel zur Schirmwand), $kc = \dfrac{2\pi}{\lambda}c \to 0$ und somit $h \to 0$.

Wir werden im vorliegenden Abschnitt zeigen, daß unter diesen Annahmen die Formeln des vorigen Abschnitts genau auf Rayleighs Gleichungen führen. Hierzu werden wir verschiedene Eigenschaften der

Mathieuschen Funktionen, die im Abschnitt III erwähnt wurden, heranziehen.

Zunächst das *Problem I.*

Wir zeigen, daß bei Vernachlässigung aller Potenzen von $h = \pi c/\lambda$ höher als die erste alle Koeffizienten D_{2n} verschwinden. Dies ist für jedes n sofort einzusehen, da für kleine Werte von kc die Funktionen

$$J_{2s+1}(kc\alpha) \text{ proportional zu } (kc\alpha)^{2s+1}$$

werden.

Bei den Koeffizienten E_{2n+1} bedenke man, daß unter den gegebenen Bedingungen vom Ausdruck (17) in den geschweiften Klammern unter dem Integralzeichen nur das Glied

$$J_0(kc\alpha = 0) = 1$$

beibehalten werden muß. Wir haben somit Integrale von der Form

$$\int_0^{\pi} \sin\eta \cdot S_{2n+1}(-h^2, \eta) \cdot d\eta$$

zu berechnen. Unter der Bedingung $h \to 0$ gehen diese über in

$$\int_0^{\pi} \sin\eta \cdot \sin(2n+1)\eta \cdot d\eta,$$

liefern somit ein von Null verschiedenes, die Größe h nicht mehr enthaltendes Ergebnis. Auch die Nenner von E_{2n+1} enthalten für $h \to 0$ die Größe h nicht. Lassen wir jetzt $\xi \to \infty$ werden (große Entfernung vom Spalt hinter dem Schirm), so wird

$$\mathfrak{S}_{2n+1}(-h^2, i\xi) = \frac{K \cdot h}{\sqrt{r}} e^{-ikr}, \quad \text{mit} \quad r = \frac{c}{2} e^{\xi}.$$

Hierbei ist der konstante Faktor K von h und r unabhängig. Bei Beschränkung auf die niedrigste Potenz von h (insgesamt die zweite) schrumpft somit der Ausdruck (13) zusammen zu:

$$\lim_{\substack{\xi \to \infty \\ h \to 0}} \psi = E_1 \mathfrak{S}_1 S_1 = \text{const} \frac{e^{-ikr}}{\sqrt{r}} \cdot h^2 \cdot \sin\eta. \tag{13a}$$

Hierbei ist der konstante Faktor von h, η und r unabhängig. Dieser Ausdruck (13a) ist identisch mit der Rayleighschen Formel [l. c. Gl. (54)] für die Beugungsfunktion bei verschwindender Spaltbreite im Falle des Problems I. Insbesondere zeigt sich, daß die Amplitude der durch den Spalt dringenden Welle für kleine Spaltbreiten dem *Quadrate* dieser Breite, im Verhältnis zur Wellenlänge, proportional ist. Physikalisch kann man, nach Abschnitt I,

an Stelle von Φ die Amplitude des elektrischen Vektors, bei einer einfallenden, parallel zur Spaltlänge polarisierten Lichtwelle lesen.

Wir wenden uns jetzt dem *Problem II* zu und zeigen, daß auch hier unsere allgemeine Lösung für sehr große Wellenlänge in bezug auf die Spaltbreite auf eine von Rayleigh aufgestellte Formel führt.

Hier zeigen wir zunächst, daß für $h \to 0$ alle Koeffizienten G_{2n+1} verschwinden. Dies folgt unmittelbar aus (21). Denn die Zähler verschwinden für $h \to 0$ wie h^{2s+1}, also mindestens wie h. Diese Nenner verschwindeh für $h \to 0$ nicht. Auf ihr Verhalten kommen wir gleich zurück. Folglich sind alle G_{2n+1} für $h \to 0$ gleich Null. Dagegen sind die Zähler aller Koeffizienten F_{2n} für $h \to 0$ endlich, wie aus (20) folgt.

Wir kommen zu den Funktionen $\mathfrak{C}_{2n}$. Diese verhalten sich für $\xi \to \infty$ wie:

$$\lim_{\xi \to \infty} \mathfrak{C}_{2n}(-h^2, i\xi) = \text{const} \cdot A_{2n,0} \cdot \frac{e^{-ikr}}{\sqrt{r}},$$

wobei der konstante Faktor von h und ξ unabhängig ist. Die Koeffizienten $A_{2n,0}$ sind, wie aus den Reihen des Abschnitts III folgt, für $h \to 0$ alle Null, außer für $n = 0: A_{00} = 1$. Folglich reduziert sich die Reihe (18) auf den Ausdruck:

$$\lim_{\substack{\xi \to \infty \\ h \to 0}} \psi = F_0 \cdot \mathfrak{C}_0(-h^2, i\xi) \cdot C_0(-h^2, \eta) = \frac{\text{const}}{\mathfrak{C}_0(-h^2, 0)} \cdot \frac{e^{-ikr}}{\sqrt{r}} \cdot \quad (18\,a)$$

Außerdem gilt:

$$\lim_{\substack{h \to 0 \\ \xi \to 0}} (\mathfrak{C}_0(-h^2, i\xi)) = J_0(h) - iN_0(h)$$
$$= 1 - i \cdot \frac{2}{\pi} \{\ln(h) - \ln 2 + \gamma\},$$

wobei

$$\gamma = 0{,}577\,22 \cdots \quad \text{(Eulersche Konstante)}.$$

Hierdurch ist (18a) bis auf einen gleichgültigen von h, η und r unabhängigen Faktor mit der Rayleighschen Formel (l. c. Gleichung (47)] für diesen Fall identisch.

Aus dem Vergleich dieser beiden Grenzfälle folgt, daß eine elektromagnetische Welle mit elektrischem Vektor parallel zu den Spaltbacken viel weniger stark durch kleine Spalte dringt als eine ebensolche Welle mit elektrischem Vektor senkrecht zu den Spaltbacken, ein bekanntes und physikalisch durch „Antennenwirkung" der Spaltbacken verständliches Ergebnis. Weiter sieht man, daß für sehr enge Spalte im Vergleich

zur Wellenlänge die Richtung der einfallenden Welle ohne Einfluß auf die durchgelassene Energie ist.

VI. Beugung einer Schallwelle an einem Spalt; numerische Anwendung unserer Lösung.

Wir lassen eine ebene Schallwelle schräg auf einen Spalt treffen und interessieren uns für den *Absorptionskoeffizienten des Spaltes*, d. h. für die durchgelassene Energie dividiert durch die auftreffende Energie.

Die Schallenergie läßt sich aus dem von uns berechneten Geschwindigkeitspotential Φ in einfacher Weise erhalten. Der Energiestrom pro Flächeneinheit senkrecht zur Fortschreitungsrichtung ist, wenn wir uns weit entfernt vom Spalt befinden, proportional zu $|\Phi^2|$. Für die einfallende Welle ist also der auf den Spalt treffende Energiestrom proportional zu

$$2c\beta, \tag{22}$$

wobei β der Kosinus des Winkels der einfallenden Wellennormale mit y bedeutet.

Der vom Spalt hinter der Wand ausgehende Energiestrom ergibt sich aus (18). Er ist proportional zu

$$E = r\int_0^{-\pi} d\eta \cdot |\chi^2|$$

(r radiale Entfernung von der Spaltmitte). Indem wir für χ die Summen (18) einsetzen und die Summenzeichen mit dem Integral vertauschen, finden wir, unter Heranziehung von

$$\int_0^{\pi} C_n(-h^2,\eta)\cdot C_m(-h^2,\eta)\cdot d\eta = 0 \quad \text{für} \quad n \neq m,$$

$$\int_0^{\pi} \{C_n(-h^2,\eta)\}^2 d\eta = N_n,$$

$$E = r\sum_{n=0}^{\infty} |F_{2n}^2 \mathfrak{C}_{2n}^2(-h^2, i\xi)|\, N_{2n} + r\sum_{n=0}^{\infty} |G_{2n+1}^2 \mathfrak{C}_{2n+1}^2|\, N_{2n+1}. \tag{23}$$

Dividieren wir (23) durch (22), so entsteht der gewünschte *Absorptionskoeffizient des Spaltes für Schallwellen.*

Wir werden diese Verhältnisse jetzt für den Spezialfall $\beta = 1$ numerisch verfolgen, also für senkrechten Einfall der primären Welle. In diesem Falle verschwinden alle Koeffizienten G_{2n+1} der Formel (23), wie aus (21) hervorgeht, wo $\alpha = 0$ zu setzen ist. Weiter gilt die Beziehung:

$$\lim_{\xi \to \infty} \mathfrak{C}_{2n}(-h^2, i\xi) = -\frac{A_{2n,0}}{\sqrt{\frac{1}{2}\pi k r}} e^{-i\left(kr - \frac{\pi}{4}\right)}, \quad \text{mit} \quad r = \frac{c}{2} e^{\xi},$$

also $$\lim_{\xi \to \infty} |\mathfrak{C}^2_{2n}| = \frac{1}{r} \cdot \frac{2 A^2_{2n,0}}{\pi k} .$$

Folglich schreibt sich der Ausdruck (23) im vorliegenden Falle, mit Rücksicht auf (20), wo wieder $\alpha = 0$ zu setzen ist:

$$E = \frac{\pi}{k} \sum_{n=0}^{\infty} 2 \cdot \frac{A^4_{2n,0}}{|\mathfrak{C}_{2n}(-h^2, 0)|^2} \cdot \frac{1}{N_{2n}} . \tag{23a}$$

Wir dividieren (23a) durch (22) mit $\beta = 1$ und erhalten als Absorptionskoeffizienten

$$A = \frac{\pi}{2h} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A^4_{2n,0}}{|\mathfrak{C}_{2n}(-h^2, 0)|^2} \cdot \frac{1}{N_{2n}} . \tag{24}$$

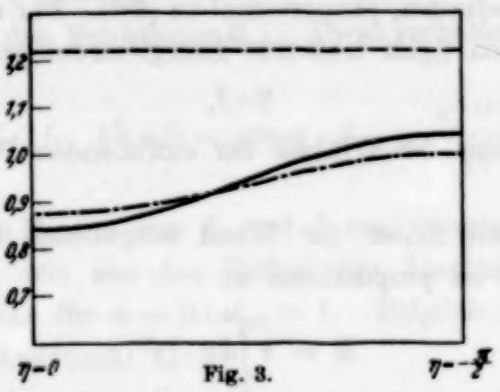


Fig. 3.

Schallamplitude als Funktion der Strahlungsrichtung in großer Entfernung hinter dem Spalt.
Ausgezogene Kurve: strenges Rechenergebnis:

$$2\pi \cdot \left| \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A^2_{2n} \cdot C_{2n}}{\mathfrak{C}_{2n} \cdot N_{2n}} \right| ;$$

gestrichelte Kurve: Rayleighsche Näherung:

$$2 \cdot \left| \left\{ 1 - i \cdot \frac{2}{\pi} \cdot (\ln h - \ln 2 + \ln \gamma) \right\}^{-1} \right| ;$$

strichpunktierte Kurve: Kirchhoffsche Näherung:

$$\frac{\sin(2h \cos \eta)}{2h \cos \eta} .$$

Für große Spaltbreiten und somit großes h ist der Absorptionskoeffizient 1, somit die Reihe rechts gleich $2h/\pi$. Interessant ist der Verlauf von A für kleine Werte von h, den wir aus den Tabellen des Abschnitts III berechnet haben:

h	$\to 0$	0,447	0,707	0,866	1	$\to \infty$
A . . .	$\to \frac{\pi^2}{16h \cdot (\ln h)^2}$	0,995	0,980	0,984	1,002	$\to 1$

Für sehr kleine Spalte dringt *mehr* Energie durch den Spalt hindurch[12]), als man erwarten würde. Der Absorptionskoeffizient ist aber schon für

Spalte von nur etwa $^2/_3$ Wellenlängen Breite ($h = 1$) bis auf weniger als 1% auf seinem asymptotischen Endwert 1 angelangt. Dies läßt erwarten, daß die Kirchhoffsche, für $h \to \infty$ streng gültige Näherung hier schon gut erfüllt ist.

Um dies noch genauer zu verfolgen, haben wir für $h^2 = 0{,}2$ Strahlungsdiagramme hinter dem Spalt gezeichnet, d. h. die vom Spalt auslaufende Schallamplitude weit vom Spalt in willkürlichem Maßstab als Funktion der Strahlungsrichtung η aufgetragen. Als Vergleich haben wir auch die Amplituden nach den Näherungsformeln von Rayleigh (sehr kleine Spalte) und Kirchhoff (sehr breite Spalte) aufgetragen. Wie ersichtlich, weicht überraschenderweise die Kirchhoffsche Näherung vom exakten Ergebnis viel weniger ab als die Rayleighsche, sogar für eine Spaltbreite von nur $2c = 0{,}447 \cdot \lambda \cdot 2/\pi \sim \lambda/3$.

Die numerische Rechnung wurde von Herrn F. de Reeper fast durchwegs mit einem Schieber von 25 cm Länge ausgeführt und vom Verfasser kontrolliert. Ich schätze den maximalen Fehler der Endresultate auf 1%.

Zusammenfassung. Für das bisher von Schwarzschild mathematisch für senkrechten Einfall zwar allgemein, aber praktisch nur für breite Spalte gelöste Problem der Beugung einer ebenen elektromagnetischen oder akustischen Welle an einem Spalt von endlicher Breite in einem unendlich ausgedehnten ebenen Schirm wird unter Heranziehung von Mathieuschen Funktionen eine neue strenge Lösung angegeben. Diese Lösung umfaßt den Fall einer schräg einfallenden primären Welle und geht für kleine Spaltbreiten asymptotisch in Näherungsformeln von Lord Rayleigh (the late) über. Gezeigt wird numerisch am Beispiel einer Schallwelle, daß die Kirchhoffsche Näherung für sehr breite Spalte schon für Spalte von nur etwa einer halben Wellenlänge Breite dem exakten Ergebnis viel näher kommt als Rayleighs Näherung für sehr kleine Spaltbreiten. Für Spalte von mehr als etwa einer Wellenlänge Breite stimmt die klassische Beugungstheorie von Young, Fresnel und Kirchhoff innerhalb weniger Prozente mit der exakten Rechnung überein.

Literatur.

[1]) G. Kirchhoff, Optik, Zweite Vorlesung.

[2]) H. Poincaré, Sur la polarisation par Diffraction, Acta Mathematica **16**, 297, 1892.

[3]) A. Sommerfeld, neueste Darstellung im Riemann-Weber, Bd. II, S. 433—487. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., 1927.

[4]) K. Schwarzschild, Die Beugung und Polarisation des Lichtes durch einen Spalt, Math. Ann. **55**, 177—247, 1902.

[5]) Vgl. die neueste Zusammenfassung über diesen Gegenstand: G. Wolfsohn, Strenge Theorie der Interferenz und Beugung, Handbuch der Physik Bd. XX, S. 263—316, insbesondere S. 281—286. Berlin, Julius Springer.

[6]) Lord Rayleigh (the late), On the passage of Waves trough apertures in plane Screens and allied problems, Scientific Papers **4**, 284,—296, 1897.

[7]) Bereits Schwarzschild (l. c.) erkannte, daß diese Funktionen dem vorliegenden Problem angepaßt sind, wie aus folgendem Satz seiner Arbeit hervorgeht: „Die Rolle, welche für den geraden Rand den Besselschen Zylinderfunktionen zufällt, spielen für den Spalt die Funktionen des elliptischen Zylinders und wie jene als Grenzfall der Kugelfunktionen erscheinen, bilden diese einen Grenzfall der Laméschen Funktionen. Indessen trifft man bei einem Versuch, von der Theorie der Laméschen Funktionen auszugehen, auf Schwierigkeiten, die der verwickelten Natur der Laméschen Funktion entspringen und ein Vordringen von dieser Seite vorläufig zu vereiteln scheinen".

[8]) Literatur über Mathieusche Funktionen und verwandte Probleme. A. Zusammenfassungen mit Verzeichnissen der älteren Literatur. E. T. Whittaker u. G. N. Watson, A course of modern Analysis. 2nd Ed. Cambridge, Univ. Press, 1920, S. 404. P. Humbert, Fonctions de Lamé et Fonctions de Mathieu. Paris, Gauthier-Villars, 1926, 58 S. B. Neuere mathematische Literatur, in den obigen Zusammenfassungen nicht erwähnt: a) O. Haupt, Über lineare homogene Differentialgleichungen zweiter Ordnung mit periodischen Koeffizienten; Bemerkung zur Arbeit gleichen Titels von Herrn Hamel. Math. Ann. **79**, 278—285, 1919. b) E. L. Ince, Researches into the charateristic numbers of the Mathieu equation, first paper, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **46**, 20—29, 1925; second paper, ibid. **46**, 316—322, 1926; third paper, ibid. **47**, 294—301, 1927. c) S. Goldstein, Mathieu Functions; Trans. Cambridge Phil. Soc. **22**, 303—336, 1927. d) S. Goldstein, A note on certain approximate Solutions of linear differential equations of the second order, with an application to the Mathieu equation. Proc. London Math. Soc. (2) **28**, 81—101, 1927. e) H. Bremekamp, On the solution of Mathieu's equation. Nieuw Archief vorr Wiskunde **15**, 1927, S. 292—301. Derselbe, Over de periodieke oplossingen der vergelijking van Mathieu, ibid. 1925, S. 138—146. f) S. Goldstein, The second solution of Mathieu's equation. Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 223—230, 1928. g) E. T. Whittaker, On the recurrence formulae of the Mathieu functions. Proc. London Math. Soc. **4**, 88—96, 1928. h) M. J. O. Strutt, Der Verlauf der Grenzkurven zwischen labilen und stabilen Lösungsgebieten der Mathieuschen Differentialgleichung. Math. Ann. **99**, 625—628, 1928. i) M. J. O. Strutt, Der charakteristische Exponent der Hillschen Differentialgleichung. Math. Ann. **101**, 559—569, 1929. j) S. Goldstein, On the asymptotic expansion of the characteristic numbers of the Mathieu equation. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **49**, 210—223, 1929. k) H. P. Mulholland u. S. Goldstein, The characteristic numbers of the Mathieu equation with purely imaginary parameter. Phil. Mag. **7**, 834—840, 1929. — C. Physikalische Literatur, in den Zusammenfassungen (A) nicht erwähnt, in der die Mathieusche Gleichung auftritt. a) B. van der Pol, Stabiliseering door kleine trillingen. Physica **5**, 157—163, 1925. b) H. Bremekamp, Over de voortplanting van een golfbeweging in een medium van periodieke structuur. Physica **6**, 136—144, 1926. c) B. van der Pol u. M. J. O. Strutt, On the stability of the solutions of Mathieu's Equation. Phil. Mag. **5**, 18—38, 1928. d) M. J. O. Strutt, Wirbelströme im elliptischen Zylinder. Ann. d. Phys. **84**, 485—506, 1927. e) Derselbe, Stabiliseering en labiliseering door trillingen. Physica **7**, 265—271, 1927. f) Derselbe, Eigenschwingungen einer Saite mit sinusförmiger Massenverteilung. Ann. d. Phys. **85**, 129—136, 1928.

g) Derselbe, Zur Wellenmechanik des Atomgitters. Ebenda **86**, 319—324, 1928. h) E. U. Condon, The physical pendulum in quantum mechanics. Phys. Rev. **31**, 891—894, 1928. i) P. E. Morse, Quantum mechanics of electrons in Crystals. Phys. Rev. **35**, 1310—1324, 1930. j) R. de L. Kronig u. W. G. Penney, Quantum mechanics in Crystal lattices. Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 499—513, 1931.

[9]) E. Heine, Handbuch der Kugelfunktionen, Bd. I, 2. Aufl., S. 401—415; II, S. 202—210, 1891.

[10]) B. Sieger, Die Beugung einer ebenen elektrischen Welle an einem Schirm von elliptischem Querschnitt. Ann. d. Phys. **27**, 626—664, 1908.

[11]) E. Mathieu, Cours de Physique mathématique, S. 122—140. Paris, Gauthier-Villars Verlag, 1873.

[12]) Vgl. hierzu H. Lamb, The dynamical theory of sound, 2. Aufl., S. 248—257. London, Edward Arnold Verlag.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium, 17. Februar 1931.

Beiträge zur Plangitterspektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlen.

Von **J. A. Prins** in Groningen.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1931.)

Mit einem ziemlich groben Gitter (50 Striche/mm) wurden relative Wellenlängenmessungen ausgeführt. Durch Benutzung der höheren und namentlich der „negativen" Ordnungen wird eine Genauigkeit von etwa $1^0/_{00}$ erreicht. Die Ergebnisse stimmen gut mit denen anderer Forscher überein, doch finden sich auch einige Abweichungen und Besonderheiten, die in der Einleitung zusammengestellt sind. Die Intensität, die Dispersion und die Auflösung in den verschiedenen Ordnungen wird untersucht. Für den Wert der mit einer bestimmten Apparatur maximal erreichbaren Auflösung wird eine einfache Formel gegeben. Der Vorgang der „Totalreflexion" an den Gitterelementen wird näher betrachtet.

Einleitung. Die hier beschriebenen Messungen habe ich auf Veranlassung von Prof. D. Coster während der letzten drei Jahre ausgeführt. Da die Ergebnisse größtenteils mit inzwischen publizierten Messungen Södermans* übereinstimmten, erschien uns anfangs eine Veröffentlichung überflüssig. Schließlich findet diese hier dennoch statt aus folgenden Gesichtspunkten: 1. Es finden sich darin einige geringere Abweichungen von Södermans Ergebnissen. 2. Andererseits wurde, im wesentlichen in Übereinstimmung mit Söderman, eine neuerdings von einigen amerikanischen Forschern** angegebene Feinstruktur der Linien nicht gefunden. 3. Es bietet sich hier eine Gelegenheit, einige Eigentümlichkeiten der Gitterreflexion von Röntgenstrahlen, welche schon Gegenstand einer kurzen Mitteilung*** waren, ausführlicher zu belegen.

Der behandelte Stoff ist aus der folgenden Kapiteleinteilung ersichtlich:

[Kap. I]. Apparatur und Verfahren.

[Kap. II]. Infolge der großen Gitterkonstante (20 μ) zeigen die Aufnahmen auf *beiden* Seiten der normal reflektierten Strahlung zahlreiche Ordnungen. Von diesen zeigen die „negativen", d. h. die Ordnungen

---

* M. Söderman, Phil. Mag. **10**, 600, 1930 (zitiert als I); ZS. f. Phys. **65**, 656, 1930 (zitiert als II). Auch die grundlegende Arbeit von J. Thibaud ist noch wertvoll (Phys. ZS. **29**, 241, 1928).

** Siehe L. Y. Faust, Phys. Rev. **36**, 161, 1930.

*** J. A. Prins, Nature **124**, 370, 1929. Die hierin beiläufig gegen die Absolutmessungen Beardens und Bäcklins erhobenen Einsprüche waren unbegründet und beruhten auf einem Versehen meinerseits (s. hierüber E. Bäcklin, Nature **125**, 239, 1930).

zwischen direktem und normal reflektiertem Strahl hervorragende Intensität und Dispersion* (siehe die Abbildungen).

Die große Zahl der Ordnungen erlaubt eine genaue Wellenlängenbestimmung relativ zu bekannten Spektrallinien. Die gefundenen Werte, hauptsächlich in der *K*-Serie von Sauerstoff bis Beryllium, stimmen gut mit den neuesten Angaben Södermans (I) überein. Die große Dispersion (bei genügender Auflösung) in den negativen Ordnungen gestattet die Messung der Breite und Struktur der Linien. Die Breiten wurden im allgemeinen etwas größer gefunden als von Söderman (II). Bei der C*K*-Linie ist der Unterschied auffallend groß. Eine triviale Ursache für die in der vorliegenden Untersuchung gefundene große Breite und Struktur ist höchst unwahrscheinlich. Eher scheint mir die Ursache für den Unterschied in einer Verschiedenheit der Anregungsbedingungen zu liegen.

[Kap. III]. Wenn der Einfallswinkel den „Grenzwinkel der Totalreflexion" für eine bestimmte Wellenlänge überschreitet, wird die Intensität der Gitterspektren (wenigstens für solche, welche nahe beim normal reflektierten Strahl liegen) ziemlich plötzlich viel geringer. Bei festgehaltenem Einfallswinkel werden die Wellenlängen unterhalb eines bestimmten Wertes nicht reflektiert, weil für sie der Grenzwinkel überschritten ist. Dies ist besonders deutlich zu sehen im kontinuierlichen Spektrum, wo sich infolge dieser Ursache an beiden Seiten des normal reflektierten Strahles eine „Grenze" findet (siehe z. B. Fig. 9 und 10). Der Abstand dieser Grenzen auf der Platte bleibt fast genau gleich, wenn der Einfallswinkel stark variiert wird. Dies gibt einen indirekten Beweis dafür, daß im Wellenlängengebiet, wo diese Erscheinung zu sehen ist (d. h. jedenfalls bis etwa 15 Å), mit ziemlicher Annäherung der „Grenzwinkel" proportional der Wellenlänge anwächst in Übereinstimmung mit der Theorie. Mit wachsendem Einfallswinkel wird der Abfall an den Grenzen weniger steil infolge des wachsenden Absorptionseinflusses, in derselben Weise wie bei der gewöhnlichen Totalreflexion**.

Diese Betrachtungen erfordern eine Verfeinerung, wenn man auch Spektren in Betracht zieht, welche weiter vom normal reflektierten Strahl entfernt sind. In diesem Falle übernimmt angenähert die halbe Summe

---

* J. A. Prins, Nature, l. c.; auch C. E. Howe hat auf diese Erscheinung den Nachdruck gelegt (Phys. Rev. **33**, 1088, 1929; **35**, 717, 1930).

** J. A. Prins, Nature **120**, 118, 1927; R. Forster, Die Naturwissensch. **15**, 969, 1927. Die Erscheinung ist von manchen Autoren verfolgt worden, zum Teil auch im ultraweichen Röntgengebiet (Dershem, Laird, Valouch, Thibaud, Edwards u. a.).

von Einfalls- und Austrittswinkel die Rolle des Glanzwinkels bei der gewöhnlichen Totalreflexion. In dieser Weise kann man noch starke Spektren negativer Ordnung bekommen, wenn der Einfallswinkel den Grenzwinkel bedeutend überschreitet. Diese Auffassung gibt einen tieferen Einblick in das Phänomen der Reflexion an den Gitterelementen, welche denmach nicht durch den Begriff „Totalreflexion" erschöpfend beschrieben wird.

[Kap. IV]. Eine theoretische Überlegung zeigt, daß bei Apparaturen ohne Fokussierung, welche für Röntgenstrahlen allein in Betracht kommen, gleichgültig ob man einen Kristall oder ein Plangitter benutzt, die Auflösung nicht über einen bestimmten Maximalwert gesteigert werden kann. Dieser hängt mit der Länge des Strahlenganges l und mit der Gitterkonstante d zusammen nach der einfachen Formel:

$$\text{Maximal erreichbare Auflösung} = \sqrt{l/d}.$$

Bei einem Kristall wird man d von der Größenordnung der Wellenlänge nehmen, bei einem Plangitter kann man ohne Intensitätsverlust nicht weit unterhalb 1 μ gehen. Mit einem Plangitterspektrographen von 1 m Länge ist also höchstens eine Auflösung von etwa 1000 zu erreichen, mit einem Kristallspektrographen von 50 cm Durchmesser im Spektralbereich um 1 Å etwa 70000.

Kap. I. Apparatur und Verfahren. Der benutzte Vakuumspektrograph ist in Fig. 1 dargestellt. Der in der Abbildung nach rechts zurückgeschobene Mantel schließt beim Betrieb mit Gummifettdichtung um den konisch abgedrehten „Kopf". Die Strahlung tritt aus der Röntgenröhre (vom klassischen Siegbahnschen Typus) in den Spektrographen durch eine weite Bohrung im Kopf. Am in der Figur sichtbaren Ende dieser Bohrung befindet sich ein weiter Hilfsspalt (Bleiplatte mit einem Loch von $6 \cdot 0{,}5\,\text{mm}^2$), der in der Abbildung durch eine mit Gummifett aufgeklebte Aluminiumfolie bedeckt ist (dieser Verschluß erwies sich als gut hochvakuumdicht). Beim Betrieb wird die Folie natürlich entfernt und die ganze Apparatur durch eine Diffusionspumpe über eine mit flüssiger Luft gekühlte Gasfalle evakuiert.

Alle optischen Teile sind leicht zugänglich und verstellbar auf einem T-Balken angebracht, der vom Kopf getragen wird. Die Länge des Balkens ist 1 m; halbwegs zwischen dem Feinspalt (20 bis 40 μ weit) und dem Plattenhalter befindet sich das Gitter. Der geritzten Fläche gegenüber befindet sich eine (in der Figur nicht sichtbare) Schneide in einer Entfernung von 10 bis 30 μ. Der Einfallswinkel wurde nach Bedarf variiert von 0,001

bis 0,06 Radialen. Das sichtbare Licht und die normal reflektierte Röntgenstrahlung („nullte Ordnung") wurden nicht abgeblendet. Der direkte Strahl andererseits bildet sich nur roh durch zwei Löcher in der Schneide oben und unten auf der Platte ab (siehe z. B. Fig. 7).

Die Apparatur war, nachdem der Kopf mit Pizein übergossen war, gut dicht, doch ging regelmäßig durch den Betrieb (15 kV Wechselspannung, 25 mA) das Vakuum auf etwa 0,001 mm Hg zurück. Es bildet sich demgemäß auf der Antikathode ein Niederschlag, der die Röntgenlinien von C, O und W zeigt. Deshalb wurde meistens die Antikathode alle zwei oder drei Stunden gereinigt. In dieser Weise dauerten die Expositionen bisweilen einige Tage. Doch beeinträchtigte dies die Schärfe der Linien keineswegs; auch trat keine starke Schleierung der Platten ein (Imperial-Eclipse ohne Sensibilisierung). Bisweilen wurde eine Oxydkathode verwendet, um Wolframniederschlag oder sichtbares Licht zu vermeiden.

Kap. II. Wellenlängen und Struktur der Linien. Es wurden ungefähr 130 Platten aufgenommen, wovon hauptsächlich die 25 besten benutzt wurden. Die Komparatorablesungen wurden in großem Maßstabe gegen die Wellenlänge aufgetragen. Als Normalen dienten die aus Kristallmessungen bekannten Linien W $M\alpha$ (6,963), W $M\beta$ (6,733), Cu $L\alpha$ (13,30), Zn $L\alpha$ (12,22), Al $K\alpha$ (8,323). Infolge der vielen Ordnungen ist diese graphische Interpolation ziemlich genau. Ich habe mich überzeugt, daß die Normalen miteinander auf etwa $1^0/_{00}$ übereinstimmen. *Alle Wellenlängen be-*

Fig. 1. Der Vakuumspektrograph.

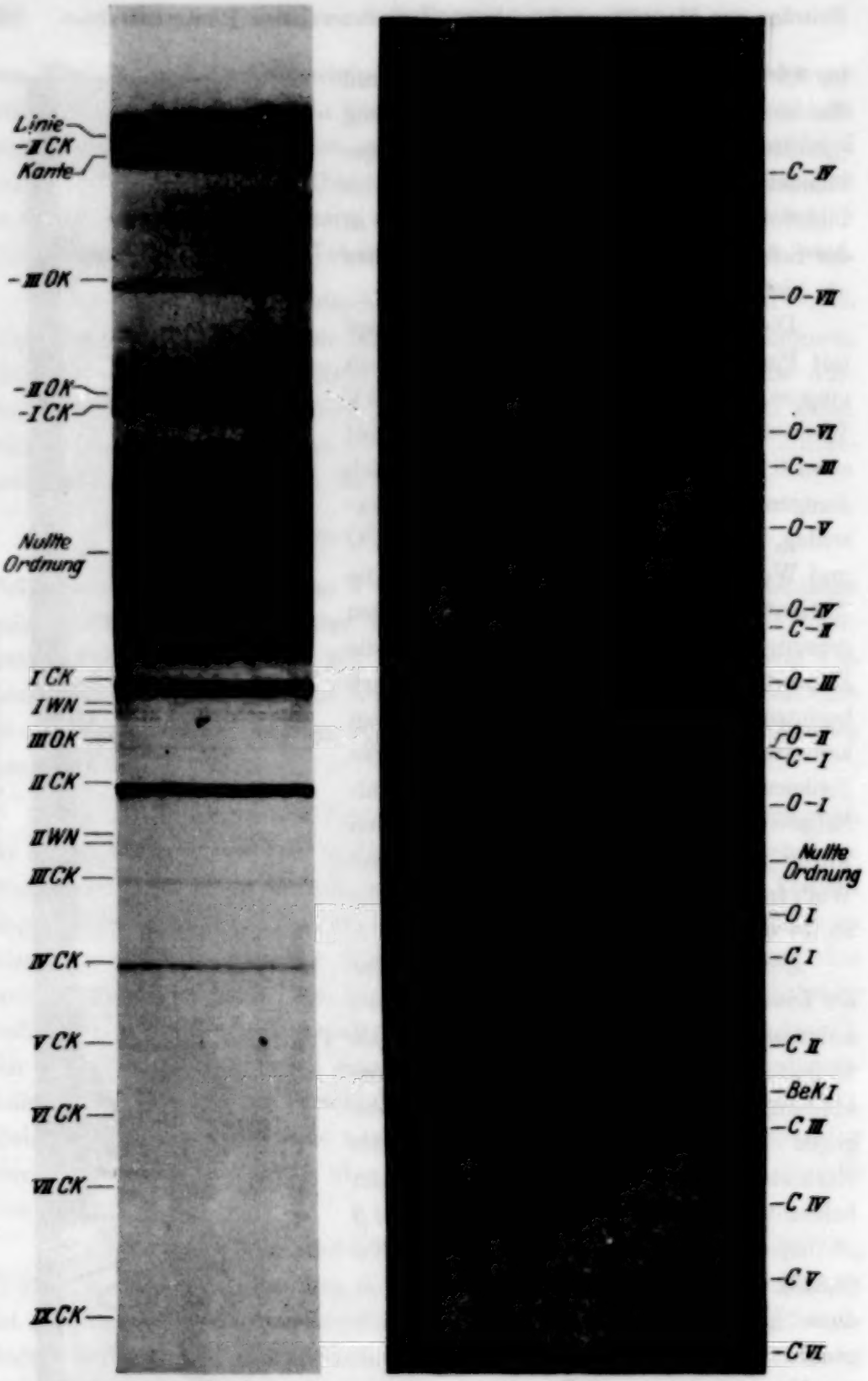


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. Wolframantikathode. Wolframglühkathode. 30 Stunden. Einfallswinkel $\psi = 0{,}030$ Radialen. Spaltweite etwa 50 μ. Das kontinuierliche Spektrum mit C- und O K-Kanten ist eben zu erkennen. Die C K-Kante bildet gleichzeitig die kurzwellige scharfe Begrenzung der breiten C K-Linie.

Fig. 3. Berylliumantikathode. Oxydkathode. 16 Stunden. 6 mal gereinigt. $\psi = 0{,}043$. Spaltweite etwa 40 μ. Die relative Schärfe der O K-Linien beweist die Realität der Struktur der anderen Linien und die Brauchbarkeit der hohen Dispersion in den negativen Ordnungen.

*ziehen sich auf die „Calcitskale"**. Ein systematischer Gang der Wellenlänge mit der Ordnung ist nicht vorhanden. Der mittlere Fehler ist ungefähr $5^0/_{00}$ oder, wenn die betreffende Linie auf vielen Platten vorkommt, ungefähr $1^0/_{00}$.

O *K*. Diese Linie wurde als Verunreinigung oft gemessen und für den Schwerpunkt gut reproduzierbar der Wert $23{,}58 \pm 0{,}05$ Å gefunden. Aus einigen negativen Ordnungen wurde die Breite zu 0,8 Å bestimmt.

N *K*. Diese Linie trat auf zwei Platten in mehreren Ordnungen als Verunreinigung auf. Hieraus ergab sich die Wellenlänge zu $31{,}53 \pm 0{,}2$ Å; die Breite war deutlich größer als bei O*K* und wurde zu 1,4 Å bestimmt.

C *K*. Diese Linie trat meistens als Verunreinigung auf und wir werden erst diesen Fall betrachten. Die Linie erscheint dann auffallend breit und die Struktur läßt sich in den negativen Ordnungen gut reproduzierbar photometrieren (siehe Fig. 4). Die Wellenlängenskale ist hierbei gegeben durch in der Nähe liegende Cu*L*- und O*K*-Linien (bisweilen auch W*M*). Auf diesen Kurven erhebt sich die Linie zunächst steil** bei 43,5 Å, zeigt dann einen langsameren Anstieg bei 44,5 Å, ein Maximum bei 44,65 Å und schließlich einen langsamen Abfall, der bei intensiven Spektren bis 47,5 Å, bei schwächeren bis 46,5 Å reicht. Für den Schwerpunkt, insoweit sich dieser bestimmen läßt, ergibt sich aus Kurven und Komparatoreinstellungen etwa $44{,}65 \pm 0{,}1$ Å.

Diese Struktur der Linie stimmt nicht überein mit der von Söderman (II) angegebenen, welche sich nur über 1 Å erstreckt. Doch scheint mir die oben angegebene Struktur nicht auf mangelnder Auflösung oder andere triviale Ursachen zurückzuführen zu sein. Dagegen spricht nämlich nicht nur die Reproduzierbarkeit der Struktur (auch in den positiven Ordnungen), sondern vor allem die Tatsache, daß andere in der Nähe liegende Linien viel schärfer sind (siehe z. B. Fig. 3). Ich fasse demgemäß

---

* Es wurden auch an mehreren Linien Absolutmessungen unternommen. Eine erste Meßreihe ergab für *e* fast genau den Millikanschen Wert. Als dann aber das Gitter in seiner Ebene über 180° gedreht wurde, ergab eine zweite Meßreihe Werte, die zwar wieder miteinander übereinstimmten, aber gegenüber der vorigen Meßreihe fast $4^0/_{00}$ höher lagen. Möglicherweise ist ein Verlauf in der Lage oder vielleicht wahrscheinlicher in der Gestalt der Gitterfurchen vorhanden. Die im Text mitgeteilten Relativmessungen werden hierdurch nicht beeinflußt.

** Auf einigen Aufnahmen, wo genügender kontinuierlicher Untergrund anwesend ist (z. B. Fig. 2), geht aus den Photometerkurven hervor, daß diese Stelle steilen Anstiegs mit der C*K*-Absorptionskante zusammenfällt. Auch Thibaud (l. c.) gibt hierfür den Wert 43,5 Å an. Es scheint mir plausibel, daß ebenso bei den folgenden Elementen (B, Be) die kurzwellige, steilste, Begrenzung der *K*-Linie mit der *K*-Kante zusammenfällt.

die z. B. in Fig. 4 dargestellte Struktur als reell auf und frage, welche Ursachen für den Unterschied mit der, ebenfalls reell vorausgesetzten, Struktur von Söderman in Betracht kommen.

Wir können folgende Möglichkeiten ins Auge fassen:

1. Hohe Spannung, welche die Funkensatelliten oder allgemein die kurzwellige Seite der Linie verstärkt.

2. Starke Exposition, welche die schwächeren Teile der Linie aufkommen läßt, ohne eine entsprechende Verstärkung der intensiveren Teile. Aus der Übereinstimmung von Fig. 4 A und B geht jedoch hervor, daß diese Ursache nicht die Hauptrolle spielt.

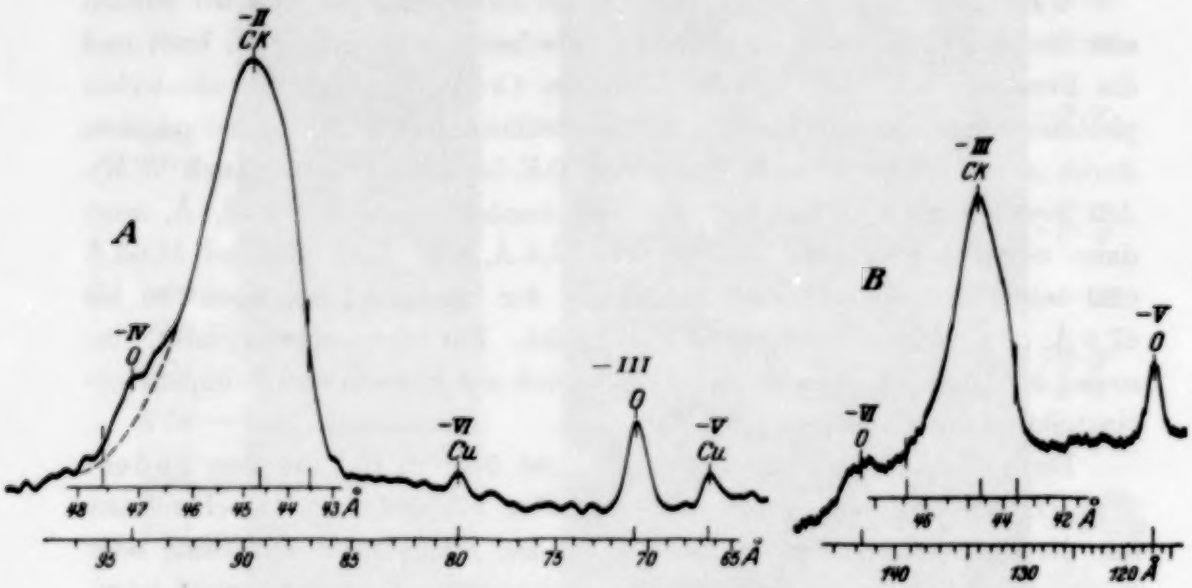


Fig. 4. Photometerkurven der C K-Linie, herrührend von Verunreinigung auf der Antikathode. A. Auf Kupfer. Starke Linie (Nullpunkt des Galvanometers 1,5 mal höher als Maximum) in zweiter negativer Ordnung. B. Auf Beryllium. Schwache Linie (Nullpunkt des Galvanometers, 6 mal höher als Maximum) in dritter negativer Ordnung. Die untere Skale wird durch die O K- und Cu L-Linien festgelegt; die obere wird hieraus abgeleitet.

3. Der als Verunreinigung auftretende Kohlenstoff ist immer als dünne Schicht vorhanden. Es sei nun auf die Möglichkeit hingewiesen, daß durch diesen letzteren Umstand die Struktur hier richtiger wiedergegeben werden könnte als bei massiver Antikathode. Denn bei massiver Antikathode könnte eine Art Selbstumkehr an der kurzwelligen Seite der Linie stattfinden, indem dieser Teil schon in das Absorptionsgebiet derselben Substanz fallen könnte. Doch habe ich keinen direkten Beweis für eine etwaige Absorption zwischen 43,5 und 44,1 Å, wo Södermans Linie anfängt.

4. Es könnte ein Unterschied im Spektrum amorphen Kohlenstoffs und Graphits vorhanden sein.

5. Die gefundene breite C*K*-Linie könnte zum Teil kontinuierliche Strahlung sein. Doch scheint es mir dann schwierig, zu verstehen, weshalb diese nach langen Wellen so schroff abfallen würde.

Um einige dieser Möglichkeiten zu prüfen, habe ich erstens einige Aufnahmen an eingeriebenem Graphit und Diamant* (beide oft erneuert) gemacht. Diese beiden Spektren unterschieden sich voneinander äußerst wenig; im Vergleich mit dem vorhergehenden Fall jedoch waren die Linien vielleicht ein wenig schmäler, indem sie sich etwa von 43,6 bis 46,5 Å erstrecken. Endlich wurde eine Aufnahme von massivem Graphit mit 440 Volt Gleichspannung gemacht (11 Stunden belichtet ohne Reinigung). Die Linie erschien jetzt nicht wesentlich anders als im vorhergehenden Fall.

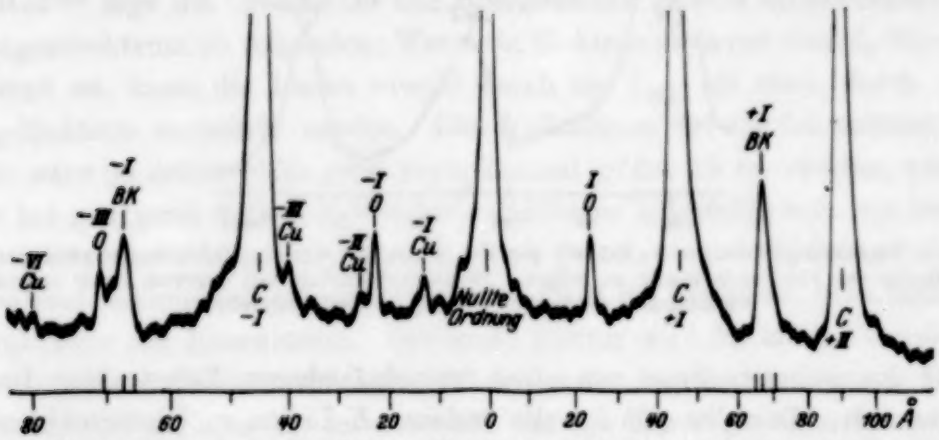


Fig. 5. Photometerkurve der B*K*-Linie. „Metallisches" Barium auf Kupfer. Oxydkathode. 6 Stunden. 4 mal erneuert. $\psi = 0{,}035$.

Die Frage scheint mir hierdurch noch nicht vollständig geklärt, schon deshalb, weil in keinem der Fälle über den Zustand des wirksamen Materials Sicherheit herrscht.

B *K*. Hierfür lagen drei Aufnahmen vor (Fig. 5). Sie ergeben: Anfang 65,5 Å, Maximum 67,35 Å, Ende 70,5 Å. Schwerpunkt ungefähr 67,46 $\pm$ 0,2 Å.

Be *K*. Zwei gute Aufnahmen lagen vor, wovon eine in Fig. 3 und photometriert in Fig. 6 dargestellt ist. Sie ergeben: Anfang 109,5 Å, Maximum 114,1 Å, Schwerpunkt 114,4 $\pm$ 0,5 Å, Ende 124,5 Å. Die Störung durch die dritte Ordnung von O*K* wurde durch genügende Größe des Einfallswinkels in der positiven Ordnung eliminiert. Übrigens ist gerade die dritte Ordnung bei dem benutzten Gitter relativ schwach. Bei der reproduzierten Photometerkurve (Fig. 6) ist zu bemerken, daß der Photometerspalt hierbei

* Uns von der Firma I. J. Asscher in Amsterdam freundlichst zur Verfügung gestellt.

breiter genommen ist als gewöhnlich. Doch ist aus der Breite der gleichzeitig photometrierten O*K*-Linie (welche natürlich an sich sehr viel schärfer ist) zu schließen, daß eine eventuelle Feinstruktur auch bei dieser Spaltbreite noch zu erkennen gewesen wäre. Zur Sicherheit habe ich auch noch an einigen Stellen der Linie mit feinerem Photometerspalt photometriert,

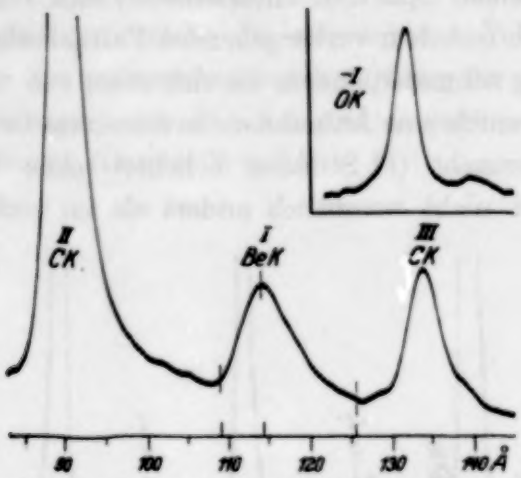


Fig. 6. Photometerkurve der Be *K*-Linie von Fig. 3 mit gleichzeitig registrierter O *K*-Linie, um die Breite des Photometerspalts zu zeigen. Photometerkurven mit engerem Spalt zeigen das Plattenkorn, doch ebensowenig reelle Feinstruktur.

ohne die geringste Spur von einer reproduzierbaren Feinstruktur finden zu können. Dasselbe gilt für die anderen *K*-Linien in Übereinstimmung mit Söderman (II).

Die hauptsächlichen Ergebnisse für die *K*-Serie sind in Tabelle 1 mit den Södermanschen zusammengestellt:

Tabelle 1. Wellenlängen und Breiten der K-Serie von O *bis* Be.

Element	Nach Prins					Nach Söderman				
	O	N	C	B	Be	O	N	C	B	Be
Wellenlänge in Å . .	23,58	31,53	44,65	67,46	114,4	23,567	31,557	44,54	67,71	115,7
Breite in Å	0,8	1,4	3–4	5	15	0,5	(0,8)	1,3	3	14
Energie in Volt . .	523,4	391,3	276,4	182,9	107,8	523,8	391,2	277,2	182,3	106,7
Voltbreite	18	17	18–25	14	14	11	(10)	8	8	13

Als Breite einer Linie ist hierbei der Abstand zwischen den äußersten Enden der Photometerkurve genommen. Unter dem Mikroskop erscheinen sie etwa halb so breit. Die angegebenen Werte nach Söderman sind teils I (die Wellenlängen), teils II (die Breiten) entnommen. Die Breite für N, welche in II fehlt, habe ich unter Anlehnung an I interpoliert.

W *N*-*Dublett.* Dies ist auf einigen Aufnahmen gut sichtbar (z. B. Fig. 2). Die Wellenlängen bestimmen sich hieraus zu 58,4 bzw. 55,7 Å. Thibaud (l. c.) hat dies Dublett auch bei benachbarten Elementen gefunden und schlägt als Deutung den Übergang $(N_{VI} N_{VII}) \rightarrow N_{IV}$ bzw. N_V vor*. Doch erblickt er eine Schwierigkeit für diese Auffassung darin, daß „die Theorie keinen Übergang innerhalb eines und desselben Niveaus (gemeint ist: innerhalb einer Schale mit gleichbleibender Hauptquantenzahl) vorsieht". Dies ist tatsächlich im gewöhnlichen Röntgenspektrum eine empirische Regel. Doch handelt es sich keineswegs um ein wirkliches Verbot, denn im optischen Gebiet gehören Linien mit gleichbleibender Hauptquantenzahl oft zu den kräftigsten. Nach Überlegungen im hiesigen Institut** läge die Ursache für den abweichenden Befund im gewöhnlichen Röntgenspektrum im folgenden: Wenn ein Elektron etwa aus dem L_I-Niveau entfernt ist, kann die Lücke sowohl durch ein L_{III}- als etwa durch ein M_{III}-Elektron ausgefüllt werden. Die Wellenlänge der hierbei emittierten Linie wäre im ersten Falle zwar etwa fünfmal größer als im zweiten, würde aber bei genügend schweren Elementen nicht zu langwellig sein, um beobachtet werden zu können. Vergleichen wir jedoch einmal die Intensitäten: Diese sind bekanntlich proportional $\nu^4 |q|^2$ (ν ist die Frequenz, q die Matrixkomponente der Koordinate). Der letzte Faktor wird für beide Übergänge von derselben Größenordnung sein, der erste dagegen im ersten Falle etwa 625mal geringer als im zweiten. Infolge dieser geringen Intensität wird sich die Linie der Beobachtung entziehen***. Im obigen Falle des *N*-Dubletts nun würden Übergänge aus der *O*-Schale gar nicht soviel größere ν haben von $N_{VI} N_{VII}$ und also dieser letztere Übergang zu seinem guten Recht gelangen. Auch hierin zeigt sich also der Übergang zum optischen Gebiet.

W *M*-Spektrum. Auf mehreren Aufnahmen (siehe z. B. Fig. 7 und 9) tritt im *M*-Spektrum vom Wolfram in einigen Ordnungen neben der α-, β- und γ-Linie eine langwelligere Linie ziemlich kräftig hervor****, die hier

---

* Daß dies mit den Niveauwerten gut stimmt, ist eingehender verifiziert worden von S. Idei (Nature **123**, 643, 1929).

** Anmerkung bei der Korrektur: Die Erklärung ist schon ausgesprochen in: L. Pauling u. S. Goudsmit, Structure of Line Spectra, New York 1930. S. 178.

*** Die günstigsten Verhältnisse für den betrachteten Übergang dürften bei Uran (92) vorliegen. Hier ist das Verhältnis für ν^4 gleich 1 : 210, für $|q|^2$ bei Benutzung der Wasserstoffeigenfunktionen etwa 3 : 1, also das Intensitätsverhältnis 1 : 70. Das heißt die fragliche Linie wäre hier etwa 70mal schwächer als $L\beta_3$.

**** Die anderen von Thoraeus angegebenen schwachen Linien hoben sich von dem Hintergrund meistens nicht genügend ab, um gemessen werden zu können.

zur Abkürzung W$M\zeta$ genannt werden möge. Die Wellenlänge bestimmt sich zu 8,94 $\pm$ 0,01 Å und die Linie ist wohl zu identifizieren mit der von Thoraeus* mit Kristall gemessenen Linie 8,948 Å. Doch erscheint sie hier relativ intensiver, als von Thoraeus angegeben wird. Das scheint mir jedoch verständlich, denn erstens wird die Intensität dieser langwelligen Linie bei Kristallmessungen infolge der starken Absorption (hauptsächlich im Kristall) relativ zu gering ausfallen, zweitens wird es bei Strichgitterreflexion gerade umgekehrt sein, namentlich, wenn der Einfallswinkel zwischen den Grenzwinkel für diese Linie und den für die übrigen kürzerwelligen Wolframlinien fällt (siehe Kap. III). Auf meinen Aufnahmen (z. B. Fig. 7) ist hierdurch die Intensität von $M\zeta$ bisweilen größer als von $M\alpha$, während durch denselben Effekt $M\alpha$ durchwegs viel intensiver als $M\beta$ erscheint.

Was die Deutung der Linie $M\zeta$ betrifft, so möchte ich Thoraeus* und Thibaud (l. c.) im wesentlichen beipflichten, doch im besonderen mich etwas anders ausdrücken. Thoraeus gibt nämlich für die von ihm gefundene Linie den Übergang $N_{II} \rightarrow M_{IV}$ an und meint, daß die Linie $N_{III} \rightarrow M_V$ zu schwach sei, um beobachtet werden zu können. Nach den Intensitätsregeln jedoch würde man diese Linie im Verhältnis 9 : 5 intensiver erwarten, als die erstgenannte. Thibaud entscheidet sich für den Übergang $N_{III} \rightarrow M_V$. Ich meine jedoch angesichts der Tatsachen annehmen zu dürfen, daß beide Übergänge vorkommen und zusammen diese Linie als nicht mehr aufzulösendes Dublett liefern. Wenn diese Vermutung zutrifft, wird dasselbe a fortiori für die leichteren Elemente zu erwarten sein und es ist wohl sicher anzunehmen, daß die von Thibaud (l. c.) gefundene starke Molybdän-M-Linie** bei 65 Å demselben unauflösbaren Relativitätsdublett entspricht.

Kap. III. Nähere Betrachtung der „Totalreflexion" an den Gitterelementen. Wir werden jetzt versuchen, eine genauere Vorstellung zu gewinnen von der Streuung an den einzelnen Gitterelementen. Ganz allgemein sendet jedes Element eine (zylindrische) Streuwelle aus; die Interferenz dieser „Partialwellen" liefert die Gitterspektra. Die Intensitätsverteilung über die verschiedenen Richtungen der einzelnen Partialwelle wird experimentell zugänglich, indem sie sich automatisch auf die Intensitätsverteilung über die verschiedenen Ordnungen einer Spektrallinie überträgt. Weil nun unser Gitter, infolge seiner großen Gitterkonstante,

---

* R. Thoraeus, ZS. f. Phys. **26**, 396, 1924.
** Siehe auch J. M. Cork, Phys. Rev. **36**, 665, 1930.

viele eng zusammenliegende Ordnungen liefert, können wir hieraus ein fast lückenloses Bild der unterliegenden Partialwelle rekonstruieren. Wir gehen jedoch hier den umgekehrten Weg und versuchen aus theoretischen Betrachtungen über den Streuprozeß die Intensitätsverteilung über die Spektra vorauszusagen.

In ihrer elementarsten Gestalt verfährt die Theorie wie folgt: An den ungeritzten Teilen* der Oberfläche findet bei genügend kleinem Einfallswinkel Totalreflexion statt, an den geritzten Teilen ist die Reflexion Null. Von jedem Element geht also, roh ausgedrückt, eine schmale ebene Welle aus, die sich infolge ihrer Schmalheit automatisch in eine zylindrische Welle umsetzt, genau so, wie es bei der Beugung durch einen Spalt stattfindet. Bei dem vorliegenden Gitter erschien die Furchenbreite unter dem Mikroskop ungefähr gleich einem Drittel der Periode. Bekanntlich ist dann nach der obigen Auffassung zu erwarten, daß die dritte und sechste Ordnung schwach ist. Dies ist tatsächlich in vielen Aufnahmen (z. B. Fig. 2) und auch in den optischen Spektren dieses Gitters der Fall. Dennoch sind Andeutungen dafür vorhanden, daß die ungeritzten Teile doch eine geringe Deformation erlitten haben; über die genaue Gestalt dieser Deformation läßt sich zurzeit noch keine nähere Aussage machen; sie ist in Fig. 8 *schematisiert* als schwache zylindrische Wölbung. Eine erste Andeutung für die Existenz einer derartigen Deformation geht aus einem Vergleich der an dem ungeritzten und geritzten Teil der Gitterfläche normal reflektierten Strahlung in Fig. 7 hervor. Nach dem Vorhergehenden wäre hier ein Intensitätsverhältnis 9 : 4 zu erwarten; es macht jedoch den Eindruck, als ob der Unterschied ziemlich viel größer ist.

Es gibt jedoch eine wichtigere (ebenfalls in Fig. 7 und vielen anderen Aufnahmen ersichtliche) Tatsache, welche uns zwingt, die obige „elementare" Theorie zu vertiefen. Diese Tatsache betesht darin, daß bei wachsendem Einfallswinkel die Ordnungen einer bestimmten Spektrallinie nicht gleichzeitig verschwinden, sondern um so eher an Intensität abnehmen, je „positiver" sie sind. Dies bedeutet, daß die Intensität der Gitterreflexion ebensogut vom Austritts- als vom Einfallswinkel abhängt. Wir werden

---

* Der Einfluß der *endlichen Abmessung* der totalreflektierenden Streifen ist im optischen Gebiet schon Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen (siehe z. B. Handbuch der Physik von Geiger und Scheel, Bd. XX, Kap. 6, Ziff. 72). Es sei in diesem Zusammenhang bemerkt, daß man die Verhältnisse im Röntgengebiet oft leichter überblickt, wenn man sich alle Dimensionen so viel vergrößert denkt, als dem Übergang von Röntgenwellenlängen zu optischen entspricht, also etwa tausendfach.

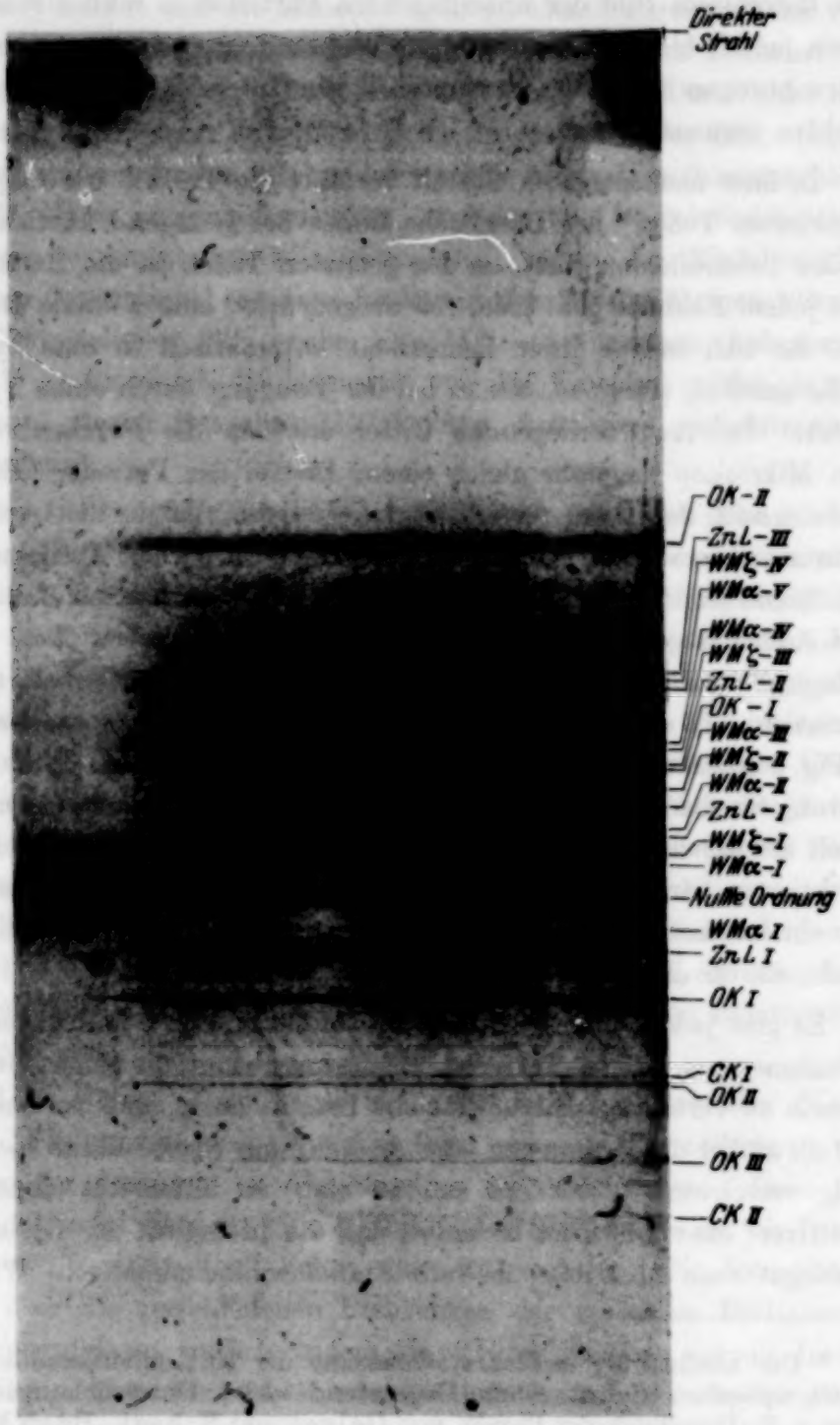


Fig. 7.

Wolframantikathode. Wolframkathode. 6 Stunden. $\psi = 0{,}023$. Man vergleiche die Reflexion an dem ungeritzten (links) und geritzten Teil (rechts). In den verschiedenen Ordnungen des W M-Spektrums herrschen eigentümliche Intensitätsverhältnisse, weil die „Totalreflexionsgrenze" gerade in dieses Spektrum fällt.

im folgenden für diese Erscheinung eine theoretische Erklärung suchen; es stellt sich dabei, in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund, heraus, daß die halbe Summe von Einfalls- und Austrittswinkel für die Intensität der Gitterreflexion ungefähr dieselbe Rolle spielt, wie der Glanzwinkel bei der Totalreflexion an einer ebenen Platte. Am einfachsten übersieht man den Sachverhalt, wenn man einen Augenblick die Gitterelemente gewölbt denkt, wie in Fig. 8. Der Strahl, welcher das Gitterelement genau in der Mitte, bei A, trifft, bildet hier denselben Glanzwinkel mit der wirklichen Oberfläche, wie mit der „Gitterebene". Anders ist es in einem weiter liegenden Punkt B desselben Gitterelements: Hier ist der wirkliche Glanzwinkel kleiner als der auf die Gitterebene bezogene Einfallswinkel ψ. Wenn also bei A der Grenzwinkel überschritten ist, kann noch sehr wohl eine „Totalreflexion" bei B stattfinden. Der bei B nach dem Spiegelgesetz reflektierte Strahl tritt dann unter einem von ψ

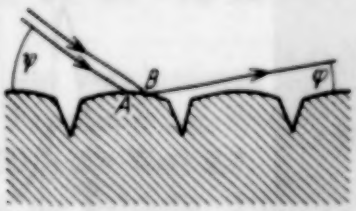


Fig. 8. Schematisierung der Streuung an den einzelnen Gitterelementen.

verschiedenen Austrittswinkel φ, wiederum bezogen auf die Gitterebene, aus und der Glanzwinkel bei B ergibt sich elementargeometrisch zu $\frac{1}{2}(\psi+\varphi)$. Ähnliches gilt für die anderen Punkte in der Umgebung von B, welche also zusammen ein schwach divergentes austretendes Bündel liefern.

Diese Darstellung muß noch in vielen Hinsichten modifiziert werden, um der Wirklichkeit zu entsprechen, aber im wesentlichen ändert sich dabei nicht viel: 1. Anstatt der Reflexion bei B wird meistens eine Brechung oder eine Mischbildung von Reflexion und Brechung eintreten. Auf den Einfluß hiervon werden wir weiter unten zurückkommen. 2. Es muß natürlich auch hier nicht geometrisch-optisch, sondern wellentheoretisch gerechnet werden. 3. Der Einfluß der Absorption ist in Rechnung zu setzen.

Eine genaue Durchrechnung des Problems auf diesen Grundlagen hätte nur Sinn, wenn die Oberflächengestalt des Gitters genau bekannt wäre. Doch ist leicht einzusehen, daß ungefähr folgendes herauskommen wird: Von jedem Gitterelement wird eine zylindrische Streuwelle ausgehen, deren Intensität als Funktion des halben Ablenkungswinkels

$\frac{1}{2}(\psi + \varphi)$, vom direkten Strahl an gerechnet*, in derselben Weise verläuft, wie die bekannte Kurve der Totalreflexion (mit Absorption) als Funktion des Glanzwinkels. Diesem Intensitätsverlauf wird sich der schon erwähnte mit der Furchenbreite zusammenhängende Verlauf superponieren.

Wir können jetzt eine quantitative Erklärung geben für eine Erscheinung, die schon in der Einleitung erwähnt wurde und z. B. in Fig. 9 und 10 sichtbar** ist: Im kontinuierlichen Spektrum erster Ordnung

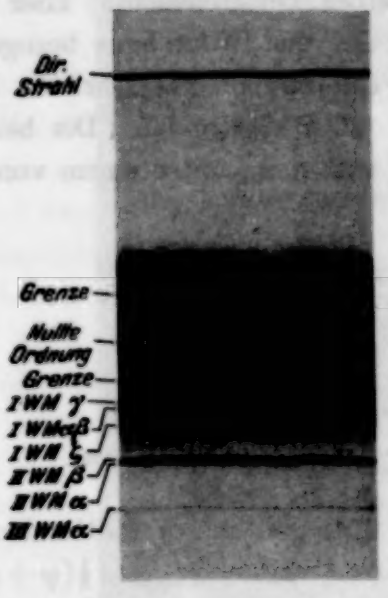


Fig. 9.

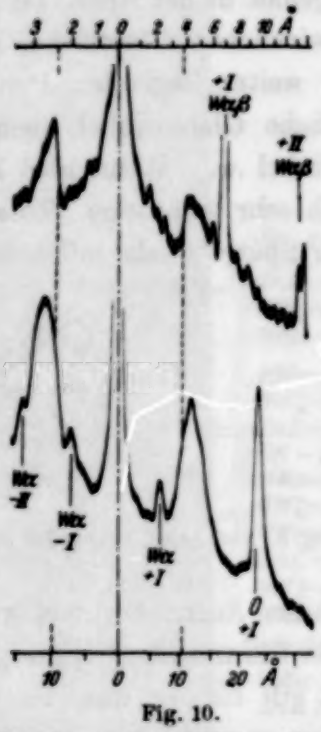


Fig. 10.

Fig. 9. Wolframantikathode. Wolframkathode. 4 Stunden. $\psi = 0{,}0075$. „Totalreflexionsgrenzen" im kontinuierlichen Spektrum — erster und + erster Ordnung.

Fig. 10. Die „Totalreflexionsgrenzen" bei kleinem und großem Einfallswinkel (oben $\psi = 0{,}0072$, unten $\psi = 0{,}024$). Man beachte in der unteren Figur die + erste und — erste Ordnung von W $M\alpha$, obwohl hierfür der Grenzwinkel überschritten ist.

(bisweilen auch in höheren Ordnungen) befindet sich an beiden Seiten der nullten Ordnung eine „Grenze". Dies bedeutet, daß für kürzere Wellen der Grenzwinkel überschritten ist, für längere nicht. Bei genauerem Zusehen entspricht jedoch der „positiven" Grenze eine etwas größere Wellen-

---

* Nach der früheren Auffassung würde ψ dieselbe Rolle spielen wie hier $^1/_2(\psi + \varphi)$.

** Bei der Betrachtung der Figuren ist im Auge zu behalten, daß erstens das kontinuierliche Spektrum stark abnimmt mit wachsender Wellenlänge (etwa wie die dritte Potenz), zweitens der vom sichtbaren Licht herrührende Untergrund gerade in diesen Aufnahmen sehr stark war und in Fig. 10 nach rechts stark abfällt.

länge als der „negativen". Eine weitere Merkwürdigkeit ist es, daß bei starker Variation des Einfallswinkels jede der beiden Grenzen fast genau dieselbe Entfernung von der nullten Ordnung beibehält, obwohl natürlich die zugehörige Wellenlänge sich stark ändert (Fig. 10). Wir werden nun sehen, daß dies alles zwanglos aus dem Vorhergehenden hervorgeht: Die Wellenlänge der Grenze genügt nämlich der Gittergleichung

$$\lambda = \frac{d}{2}(\varphi - \psi)(\varphi + \psi). \qquad (1\,a)$$

Nach dem Vorhergehenden ist nun $\frac{1}{2}(\varphi + \psi)$ für die Grenze gleich dem Grenzwinkel und dieser ist bekanntlich mit ziemlicher Annäherung gleich $\sqrt{2{,}72 \cdot \varrho} \cdot \lambda_{\text{Å}} \cdot 10^{-3}$, wenn ϱ die Dichte darstellt. Also hebt sich λ fort und wir erhalten:

$$1 = d_{\text{Å}} \sqrt{2{,}72 \cdot \varrho} \cdot 10^{-3}(\varphi - \psi), \qquad (1\,b)$$

d. h. $\varphi - \psi$ ist konstant, wie wir eben als experimentellen Befund feststellten.

Experimentell folgt aus verschiedenen Aufnahmen mit guter Übereinstimmung für diese Konstante der Wert $\varphi - \psi = 0{,}0020$. Hieraus ergibt sich mittels (1 b) für ϱ der Wert 2,3. Durch direkte Wägung wurde $\varrho = 2{,}47$ gefunden. Für die Tatsache, daß der indirekte Wert aus (1 b) etwas zu niedrig herauskommt, läßt sich leicht ein Grund angeben: Erstens dispergieren sicher nicht alle im Gitter enthaltenen Elektronen normal, wie die Formel voraussetzt. Zweitens ist vielleicht auch eine andere Wirkung im Spiel, nämlich, daß nicht reine Totalreflexion, sondern teilweise Brechung stattfindet, wie oben schon bemerkt wurde. Nun läßt sich leicht beweisen, daß die durch Brechung in einem bestimmten Prisma erreichbare maximale Ablenkung immer kleiner ist, als die durch Totalreflexion erreichbare. Die Ersetzung von Totalreflexion durch Brechung hat also einen Effekt in derselben Richtung wie Verkleinerung der Dichte, was die gefundene Abweichung erklären könnte.

Schließlich läßt sich ohne weiteres verstehen, daß die „Grenzen" bei wachsendem Winkel, d. h. weicherer Strahlung, unschärfer werden (Fig. 10). Dies ist sicher eine Folge der wachsenden Absorption: diese wird bei jedem Streuprozeß in dieser Weise wirksam sein, gleichgültig, ob man ihn als Totalreflexion oder als Brechung auffassen muß.

Kap. IV. Obere Grenze für die Auflösung eines Röntgenspektrographen. In der Röntgenspektroskopie benutzt man Apparaturen ohne Fokussierung, d. h. ohne Linsen oder derartiges. Dies gilt sowohl bei Benutzung eines Plangitters als eines Kristalls. Hierdurch ist nun immer der Auflösung

eine obere Grenze gesetzt *, weil zur Erhaltung feiner Linien zwei Forderungen zu genügen ist, die einander ausschließen: Einerseits muß man mit engen Bündeln arbeiten, damit nicht rein geometrisch die Linien zu breit werden, andererseits wird hierdurch die Zahl der wirksamen Gitterelemente klein, was bekanntlich eine geringe Auflösung zur Folge hat. Nur durch Vergrößerung der Abstände kann man, allerdings mit erheblichem Intensitätsverlust, beiden Forderungen genügen. Im folgenden soll dies zahlenmäßig ausgedrückt werden.

Die Betrachtung sei durchgeführt für ein Plangitter bei streifender Inzidenz. Mutatis mutandis kommt ihr jedoch allgemeine Gültigkeit zu. Die Gitterkonstante sei d, der Einfallswinkel ψ, der Austrittswinkel φ; das mittelste Gitterelement (M) habe eine Entfernung l_1 vom unendlich schmalen Spalt (S) und l_2 von der photographischen Platte. Ein anderes willkürliches Gitterelement (N) möge festgelegt werden durch seine Entfernung x von M. Um jetzt die Partialwellen aller Gitterelemente in einem Punkte P der Platte zusammenzusetzen, müssen wir die Wegunterschiede $SNP - SMP$ bei variablem N berechnen. Wir entwickeln sie bis auf zweite Potenzen von x/l_1 bzw. x/l_2:

$$SN - SM = \sqrt{l_1^2 \sin^2\psi + (l_1\cos\psi - x)^2} - l_1 = -x\cos\psi + x^2\sin^2\psi/2\,l_1,$$

$$PN - PM = \sqrt{l_2^2 \sin^2\varphi + (l_2\cos\varphi + x)^2} - l_2 = x\cos\varphi + x^2\sin^2\varphi/2\,l_2.$$

Addieren wir diese beiden Gleichungen, so finden wir:

$$SNP - SMP = x(\cos\varphi - \cos\psi) + x^2(\sin^2\psi/l_1 + \sin^2\varphi/l_2). \quad (2)$$

Um uns kürzer fassen zu können, wählen wir $l_1 = l_2 = \frac{1}{2}l$. Dann können wir sagen, daß der obige Wegunterschied sich aus einem linearen Term $x(\cos\varphi - \cos\psi)$ und einem quadratischen Term $x^2(\sin^2\psi + \sin^2\varphi)/l$ zusammensetzt. Um eine Spektrallinie zu erhalten, ist nun erstens erforderlich, daß der lineare Term für $x = d$ gleich $n\lambda$ (n ist die Ordnung) wird. Dies ergibt die wohlbekannte elementare Gittergleichung:

$$d(\cos\varphi - \cos\psi) = n\lambda. \quad (3)$$

Wenn also nur der lineare Term in (2) vorhanden wäre, würden alle Streuwellen sich ohne Phasenunterschiede an der Stelle der Platte addieren, für welche (3) erfüllt ist, und unmittelbar neben dieser Stelle nicht mehr, Infolge des quadratischen Termes in (2) jedoch ist dies nicht mehr zu er-

* Nur das „Doppelspektrometer" nach B. Davis scheint mir frei von dieser Beschränkung. Die obere Grenze wird dann bestimmt durch den Mosaikfehler oder, wenn dieser zu vernachlässigen ist, durch die Darwin-Ewald-Breite der Reflexion.

reichen. *Um nun dennoch eine einigermaßen scharfe Spektrallinie zu erhalten, muß die Gitterfläche so groß gewählt werden, daß der quadratische Wegunterschied am Rande nicht größer als $\lambda/2$ ist**, weil eine weitere Vergrößerung die Intensität der Linie an der durch (3) definierten „richtigen" Stelle nicht größer macht, an benachbarten Stellen dagegen wohl. Diese maximale Breite $2x$ (die sogenannte erste Fresnelsche Zone) bestimmt sich nach (2) aus:

$$\frac{x^2}{l}(\sin^2\psi + \sin^2\varphi) = \frac{\lambda}{2},$$

also

$$2x = \sqrt{\frac{2l\lambda}{\sin^2\psi + \sin^2\varphi}}.$$

Die Zahl der Elemente in dieser Zone, d. h. die maximal erreichbare Auflösung wird durch Division mit der Gitterkonstante gefunden, welche für die n-te Ordnung gleich d/n zu setzen ist:

$$2n\frac{x}{d} = \sqrt{\frac{2l\lambda n^2}{d^2(\sin^2\varphi + \sin^2\psi)}}.$$

Führen wir hierin für λ den Wert aus der Gittergleichung (3) ein, so entsteht die Endformel:

$$\text{Maximale Auflösung} = \sqrt{\frac{nl}{d}\,\frac{2(\cos\psi - \cos\varphi)}{\sin^2\varphi + \sin^2\psi}}. \qquad (4)$$

Der zweite Faktor unter dem Wurzelzeichen ist immer kleiner als Eins. Für unseren Fall (ψ und φ klein) sieht man dies unmittelbar ein wie folgt:

$$2\,\frac{\cos\psi - \cos\varphi}{\sin^2\psi + \sin^2\varphi} = 2\,\frac{1 - \frac{1}{2}\psi^2 - 1 + \frac{1}{2}\varphi^2}{\psi^2 + \varphi^2} = \frac{\varphi^2 - \psi^2}{\varphi^2 + \psi^2} < 1.$$

Um den günstigsten Wert (Eins) zu erhalten, muß entweder ψ sehr klein gemacht werden (das übliche Verfahren) oder φ; dieses letzte ist bei der vorliegenden Untersuchung meistens geschehen; ein Vorteil dieses letzten Verfahrens ist, daß sich bei kleinerem Austrittswinkel, d. h. größerer Dispersion, automatisch eine größere Zahl wirksamer Gitterelemente einstellt, im Gegensatz zum ersten Verfahren; die maximale Auflösung war hierbei nach (4) in erster Ordnung gleich $\sqrt{100/20 \cdot 10^{-4}} = 200$, in den höheren Ordnungen entsprechend größer. Sie genügt vollkommen für die in Kap. II beschriebenen Messungen.

---

* Man könnte auch $\lambda/4$ setzen, doch ist die entsprechende Änderung des Endergebnisses (Faktor $\sqrt{2}$) für unsere Betrachtungen unwesentlich.

Wird die Gitterfläche kleiner als eine Fresnelschen Zone gemacht, so treten Beugungsstreifen zu beiden Seiten der Spektrallinie auf. Diese sind z. B. in Fig. 3 bei der nullten Ordnung eben zu sehen. Bei zu großer Gitterfläche tritt eine kompliziertere Linienstruktur auf, die jedoch hauptsächlich an der kurzwelligen Seite der richtigen Stelle liegt, weil dort die Verkleinerung des linearen Wegunterschieds die Vergrößerung des quadratischen Wegunterschieds kompensiert (Portersche* Korrektion).

Ich möchte Prof. Dr. Coster für die Überlassung dieser Untersuchung und der Hilfsmittel sowie für nützliche Diskussionen meinen Dank aussprechen.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

---

* Porter, Phil. Mag. **5**, 106, 1928. Siehe auch H. E. Stauss, Phys. Rev. **34**, 1601, 1929.

Über die Auslöschungsverteilung von einigen Alkalihalogenidphosphoren und die Quantenausbeute der Ausleuchtung an einem KCl-Phosphor mit Tl-Zusatz.

Von **W. Bünger** und **W. Flechsig** in Göttingen.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 21. März 1931.)

Außer den in der Zusammenfassung genannten Tatsachen enthält die Arbeit ein Energiestufenschema für die Vorgänge bei Absorption, Emission und Ausleuchtung eines Alkalihalogenidphosphors.

§ 1. Einleitung. Die Lichtemission eines erregten Phosphors kann durch Bestrahlung mit Licht auf zweierlei Art beeinflußt werden. Die Leuchtintensität kann durch Licht *ohne Änderung der Gesamtlichtsumme angefacht* werden, oder die gespeicherte *Lichtsumme* kann durch Bestrahlung *verringert* werden. Im allgemeinen überlagern sich beide Effekte. Wir schließen uns nicht der älteren Dahmschen, sondern der neueren Lenardschen Bezeichnungsweise an und nennen die anfachende Wirkung *Ausleuchtung*, die Lichtsummen verringernde *Tilgung*, die Überlagerung beider Erscheinungen *Auslöschung**.

Nach neueren Untersuchungen findet sich die Erscheinung der Auslöschung auch bei den Alkalihalogenidphosphoren. Wir haben diese Auslöschung quantitativ untersucht, und zwar im ersten Teil ihre spektrale Verteilung (§ 2 bis 6), im zweiten Teil ihre absolute Ausbeute (§ 7 bis 10). Dabei werden die Messungen im zweiten Teil auf die Ausleuchtung beschränkt.

Es bietet keine besonderen Schwierigkeiten, sich einen Überblick über die spektrale Verteilung der auslöschenden Wirkung zu verschaffen. Wir haben hierfür ein einfaches photographisches Verfahren angewandt. Auch die Frage nach der Ausbeute ist *prinzipiell* einfach zu beantworten. Man bringt eine bestimmte Zahl von Quanten des auslöschenden Lichtes zur Absorption und ermittelt, um wieviel Quanten die Gesamtlichtsumme hierdurch vermindert wird (Tilgung) oder wieviele der gespeicherten Lichtquanten zur vorzeitigen Emission veranlaßt werden (Ausleuchtung).

Mit großer Wahrscheinlichkeit wird das auslöschende Licht erst von den erregten „Phosphoreszenzzentren" absorbiert. Aus diesem Grunde treten bei der Bestimmung der Absorption der Auslöschung die gleichen Schwierigkeiten wie beim Nachweis des latenten Bildes der normal belichteten photographischen Platte auf**. Die winzige Konzentration

* Zur Literaturangabe vgl. Handbuch d. Experimentalphys. Bd. **23**.

** R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **64**, 606, 1930.

der erregten Zentren reicht bei den verfügbaren Schichtdicken im allgemeinen zu einem direkten Nachweis der optischen Absorption nicht aus. Die vorliegende Arbeit umgeht daher die an sich zur Ausbeutemessung notwendige Absorptionsmessung. Das wird in § 8 erläutert.

Besonders geeignet für diese Untersuchung zeigte sich wieder der Phosphor KCl mit Tl-Zusatz. In einer früheren Arbeit* konnten wir an diesem Material in vielen Fällen eine einheitliche e-kurvenförmige Abklingung des Nachleuchtens finden und aus der Temperaturabhängigkeit auf eine Ablösearbeit von 0,67 Volt, entsprechend einer Wellenlänge von 1,85 μ schließen. Die Vermutung, daß sich diese Ablösearbeit auch optisch in der Auslöschungsverteilung bemerkbar machen würde, gab uns den Anlaß zu vorliegender Arbeit.

I. Teil. Ermittlung der spektralen Verteilung der Auslöschung.

§ 2. Das Meßverfahren. Wir haben uns, wie z. B. A. Dahms**, eines photographischen Verfahrens bedient. Dieses gestattete jedoch nicht die Trennung von Ausleuchtung und Tilgung. Es kam uns dabei weniger darauf an, quantitative Ergebnisse zu erzielen. Wir wollten zunächst nur einen allgemeinen Überblick über die *Lage der Maxima* des Auslöschungsspektrums erhalten.

Die Phosphore wurden in Flächen von etwa $6 \cdot 70$ mm² Größe gebraucht. Solche Stücke lassen sich ohne weiteres aus großen Einkristallen herstellen, doch konnten wir bei dieser Untersuchung die Anfertigung großer Kristallklötze ersparen. Es genügte, die Phosphore in Einkristallen von etwa 1 cm³ Größe herzustellen, diese nachträglich zu zerpulvern und auf einen Messingstreifen aufzukitten (Picein). Das Präparat wurde vor einem offenen Al-Funken großer Energie durch Hin- und Herführen gleichmäßig erregt und dann in ein Spektrum gehalten (3 bis 60 Sekunden). Dies Spektrum besaß in Wellenbereichen zwischen 0,75 bis 1,5 μ, 0,43 bis 1,15 μ und 0,254 bis 0,578 μ pro cm² praktisch die gleiche Energie (rotierender Sektor siehe § 3).

Die auslöschende Wirkung des Lichtes machte sich durch Verdunkelung des leuchtenden Phosphorpräparats bemerkbar. Die Stellen größter Wirksamkeit waren dabei am stärksten verdunkelt. Zur Festlegung der auslöschenden Wellenlängen legten wir das auslöschend bestrahlte Phosphorpräparat auf die Schichtseite einer photographischen Platte und werteten diese Platten mit einem Registrierphotometer aus.

* W. Bünger u. W. Flechsig, ZS. f. Phys. **67**, 42, 1931.
** A. Dahms, Ann. d. Phys. **13**, 425, 1904.

§ 3. Die Herstellung der Spektren gleicher Energie. Wir haben drei Gruppen von Aufnahmen gemacht und dazu drei Spektren gleicher Energie hergestellt, erstens von 0,75 bis 1,5 μ (Energie: $4{,}4 \cdot 10^{-2}$ Watt/cm^2), zweitens von 0,43 bis 1,15 μ (Energie: $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ Watt/cm^2), drittens von 0,254 bis 0,578 μ (Linien der Quecksilberlampe, Energie: $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ Watt/cm^2). Dies war notwendig, weil die Wirkung des auslöschenden Lichtes sich je nach dem benutzten Spektralbereich in sehr weiten Grenzen ändert. Sie ist im Ultravioletten (350 mμ) rund hundertmal so groß wie im Ultraroten (1,55 μ). Andererseits ist die Zeitdauer der auslöschenden Bestrahlung wegen der normalen Abklingung des Phosphorpräparates beschränkt.

Als Lichtquelle kam für das Sichtbare und Ultrarote wegen der notwendigen großen Lichtintensität nur die Kohlebogenlampe in Frage. Die Kohle einer Projektionslampe wurde durch einen Kondensor auf einen Spalt ($5 \times 0{,}5$ mm^2) abgebildet. Von hier ging das Licht durch einen einfachen Spektralapparat mit einem 60°-Prisma aus schwerem Flintglas und zwei Achromaten von je 20 cm Brennweite. Das Spektrum wurde mit Hilfe von Quecksilberlinien durch eine Thermosäule auf Mikrometerschlitten von 0,435 bis 1,705 μ geeicht. Der Spalt der Thermosäule war ebenfalls 0,5 mm breit. Mit der gleichen Thermosäule wurde die Energieverteilung der Bogenlampe aufgenommen. Auf Grund dieser Energieverteilung brachten wir die Spektren durch je einen rotierenden Sektor mit sechs passend geschnittenen Segmenten in den Spektralbereichen von 0,75 bis 1,5 μ und von 0,43 bis 1,15 μ auf gleiche Energie (Stellung des rotierenden Sektors dicht vor der Ebene des Spektrums). Die Energiegleichheit wurde mit einer Thermosäule geprüft und war trotz Inkonstanz der Lichtquelle bis auf 10% erfüllt. Über 1,5 μ hinaus betrug im Ultraroten die Energie bei 1,8 μ 70% und bei 2,2 μ 35% des Normalbetrages. Dies genügte völlig unseren Ansprüchen, da wir zunächst ausschließlich die Lage der Auslöschungsmaxima bestimmen wollten.

Bei der auslöschenden Bestrahlung der mit einer Marke versehenen Präparate gestattete ein Mikrometerschlitten meßbare Verschiebungen der Präparate im Spektrum. Wir machten Aufnahmen bei verschiedenen Stellungen, um möglichst Unregelmäßigkeiten der Phosphorfläche zu eliminieren. Für Aufnahmen der Auslöschung im sichtbaren Spektralgebiet genügte dies jedoch noch nicht. Um eine ausgelöschte Stelle des Phosphorpräparates mit einer unmittelbar danebenliegenden nicht auslöschend bestrahlten Stelle vergleichen zu können, brachten wir in das Auslöschungsspektrum dicht vor das Phosphorpräparat noch ein Gitter von 2 mm Gitterabstand, so daß in Richtung des Spektrums je 1 mm ausgeleuchtet und

daneben 1 mm nicht ausgeleuchtet war. Eine derartige Aufnahme zeigt Fig. 1. Die Registrierung einer Aufnahme für die Auslöschung im Ultraroten zeigt Fig. 2.

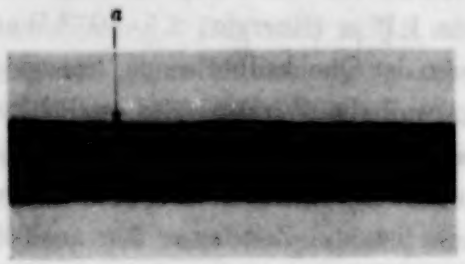


Fig. 1. Photographische Aufnahme des Auslöschungsspektrums für das sichtbare Gebiet (K Cl Tl). a ist eine Marke zur Festlegung der Wellenlängen. Die hellen Streifen sind ausgelöschte Stellen des Phosphorpräparates. Die dunklen Streifen waren im auslöschenden Spektrum mit einem Metallgitter bedeckt.

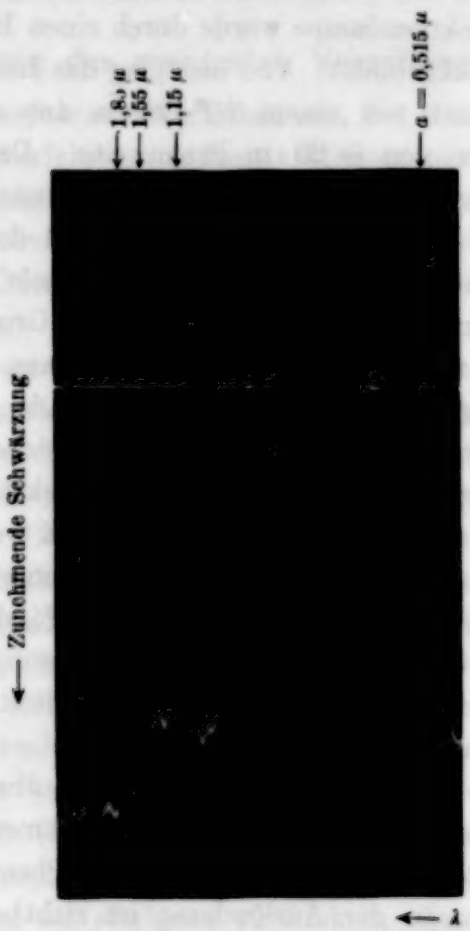


Fig. 2. Registrierung einer Auslöschungsaufnahme am K Cl Tl-Phosphor zur Festlegung der Auslöschungsmaxima im Ultraroten. a ist eine Marke wie in Fig. 1; links von 1,85 μ findet sich nur der Plattenschleier.

Ultraviolettbelichtungen machten wir in gleicher Weise unter Verwendung von Quarzlinsen und eines 60°-Steinsalzprismas. Rotierender

Sektor und Phosphorfläche standen hier wegen der chromatischen Differenzen der Linsen schräg zum Strahlengang. Wir prüften die Energiegleichheit der verwendeten Quecksilberlinien durch Abbildung des energiegleichen Spektrums auf eine Thermosäule (das Vergrößerungsverhältnis wurde berücksichtigt). Die als Lichtquelle benutzte Quarzquecksilberlampe mußte zur Erzielung ausreichender Energie bei Kühlung durch einen gleichmäßigen Luftstrom (Geschwindigkeitsmesser in der Rohrleitung) hoch belastet werden. Es wurden folgende Quecksilberlinien auf gleiche Energie gebracht: $\lambda = 254$, 265, 280, 302, 313, 334, 365, 405, 435, 546 und 578 mμ. Auch hier genügte uns aus dem oben erwähnten Grunde eine Reproduzierbarkeit der Energiemessung von 10%. Die mit diesen Spektren gleicher Energie ermittelte Auslöschungsverteilung könnte infolge eines Intermittenzeffektes noch gefälscht sein, doch ist nach dem Gesamtresultat dieser Arbeit ein solcher kaum vorhanden.

§ 4. Experimentelle Ergebnisse der spektralen Auslöschungsuntersuchung. Wir haben KCl-Phosphore mit Thalliumzusatz bei verschiedenen Konzentrationen von Tl untersucht, ferner NaCl- und KBr-Phosphore mit Thalliumzusatz. Die KCl-Phosphore gaben im allgemeinen sehr gleichmäßig leuchtende Präparate, deren Aufnahmen sich gut registrieren ließen. Die Maxima liegen bei verschiedenen Aufnahmen an denselben Stellen, die Form der Kurven ist, wie zu erwarten, je nach der Dauer der auslöschenden Belichtung des Präparats und der Plattenbelichtung sehr unterschiedlich. Trotzdem scheint noch ein individueller Einfluß auf die Kurvenform des Auslöschungsspektrums bei verschiedenen Präparaten stattzufinden.*

Fig. 3 zeigt zwei verschiedene Aufnahmen an verschiedenen Präparaten im sichtbaren Spektralgebiet. Es sind offenbar die gleichen Banden verschieden gut aufgelöst. Fig. 4 gibt eine Aufnahme im Ultravioletten.

In Fig. 5 bringen wir ein Gesamtbild der Absorptions-, der Emissions- und der Auslöschungsverteilung des KCl-Phosphors mit Thalliumzusatz**. Zur Zusammenstellung der gesamten Auslöschungsverteilung war ein Anschluß der Aufnahmen in verschiedenen Spektralbezirken aneinander notwendig. Die relativen Höhen dieser Maxima haben wir zu diesem Zwecke aus unten beschriebenen vorläufigen quantitativen Messungen

* Vgl. auch P. Lenard, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht. III. Sitzungsber. Heidelb. Akad. (A) 1918, S. 48.

** Über die Absorption und Emission vgl. R. Hilsch, ZS. f. Phys. **44**, 860, 1927; W. Koch, ebenda **57**, 638, 1929; W. Bünger, ebenda **66**, 311, 1930; W. v. Meyeren, ebenda **61**, 321, 1930; W. Bünger u. W. Flechsig, l. c.

entnommen. Zwecks Festlegung der langwelligen Grenze der Auslöschungsverteilung haben wir einige Aufnahmen mittels eines Ultrarotspektralapparats (Sylvinprisma) gemacht. Wir haben hierbei für Wellen größer

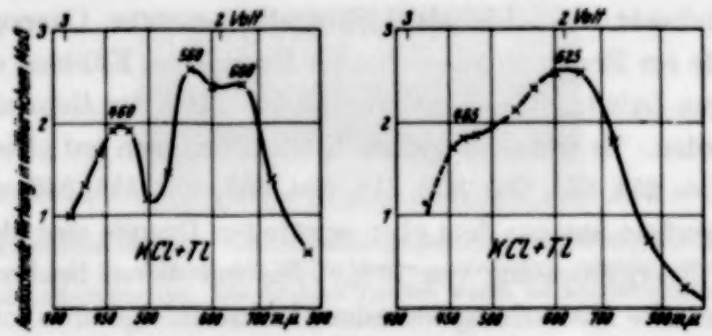


Fig. 3. Auslöschungsverteilungen im sichtbaren Spektralgebiet an zwei verschiedenen Präparaten. Als Ordinaten sind die Schwärzungsunterschiede der photographischen Platten aufgetragen. Man findet die gleichen Banden verschieden, jedoch gut aufgelöst.

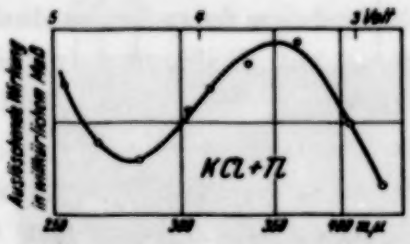


Fig. 4. Auslöschungsverteilung im ultravioletten Spektralgebiet (K Cl Tl). Als Ordinaten sind die Schwärzungsunterschiede der photographischen Platte aufgetragen.

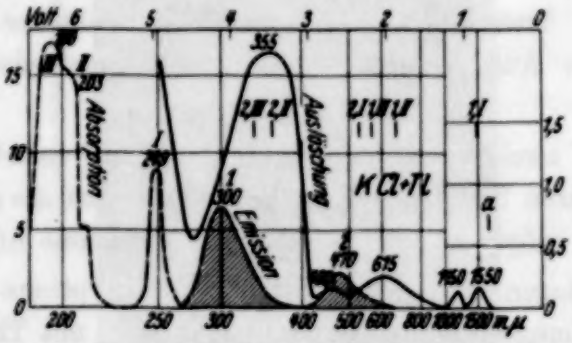


Fig. 5. Absorption (gestrichelt - - -), Emission (strichpunktiert - · - · -) und Auslöschung (ausgezogen ——) an K Cl-Phosphoren mit Tl-Zusatz in willkürlichem Maß. Die Form der Auslöschungsmaxima ist unsicher. Die oben eingezeichneten Marken bezeichnen die Energiedifferenzen zwischen den Absorptions- und Emissionsmaxima. a ist die aus der Temperaturabhängigkeit der Abklingung ermittelte Ablösearbeit. Die Ultrarotmaxima sind achtfach überhöht.

als 1,85 μ auch bei langdauernder Belichtung *keine* Auslöschung mehr gefunden. Wegen der nach dem Ultrarot zu nur langsam abnehmenden Energie des auslöschenden Lichtes (bei 3,5 μ noch 70%, bei 5,9 μ noch 15% der Energie bei 1,8 μ) können wir die aus unseren obigen Aufnahmen

ermittelte langwellige Grenze als sicher annehmen. Die recht scharfe Abgrenzung nach dem Ultraroten bei 1,85 μ zeigt die Registrierung in Fig. 2.

Bei Aufnahmen an NaCl- und KBr-Phosphoren traten experimentelle Schwierigkeiten auf. Das Leuchten des Phosphorpulvers war sehr unregelmäßig. Diese Ungleichmäßigkeiten ließen sich durch Abschrecken* des erhitzten Pulvers auf einer kalten Messingplatte beseitigen. Doch

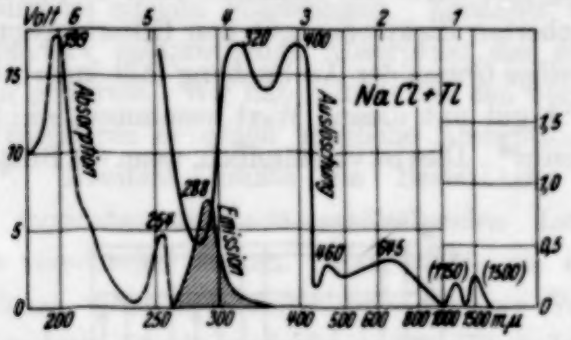


Fig. 6. Absorption (gestrichelt ---), Emission (strichpunktiert - - - -) und Auslöschung (ausgezogen ——) von NaCl-Phosphoren mit Tl-Zusatz in willkürlichem Maß. Form und Höhenverhältnis der Auslöschungsmaxima sind unsicher. Die Ultrarotmaxima sind achtfach überhöht.

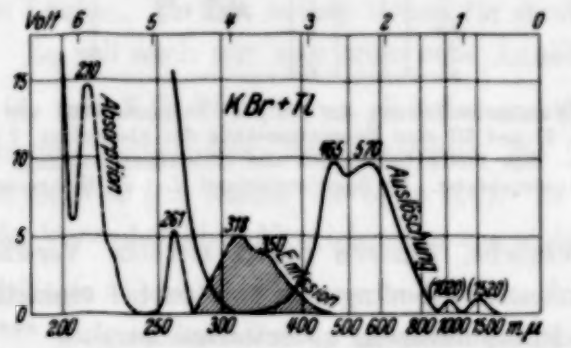


Fig. 7. Absorption (gestrichelt ---), Emission (strichpunktiert - - - -) und Auslöschung (ausgezogen ——) von KBr-Phosphoren mit Tl-Zusatz in willkürlichem Maß. Form und Höhenverhältnis der Auslöschungsmaxima sind unsicher.

halten wir diese Abschreckung nicht für unbedenklich. Denn es fehlen nach starker Erhitzung die Auslöschungsmaxima im Ultrarot, die nach schwacher Erhitzung regelmäßig erhalten blieben. Wir haben diese Umwandlungen nicht näher untersucht, bringen aber trotzdem einen Überblick über die Auslöschungsverteilung von NaCl–Tl und KBr–Tl in den Fig. 6 und 7.

Die Aufnahmen in den verschiedenen Spektralgebieten sind an verschiedenen Präparaten gemacht. Es ist daher nicht sicher, ob alle ein-

* Vgl. eine demnächst in der Zeitschrift für Physik erscheinende Arbeit von K. Sauer.

gezeichneten Auslöschungsmaxima gleichzeitig an demselben Präparat auftreten. Die relativen Höhen der Maxima sind wegen Fehlens *quantitativer* Messungen unsicherer als beim KCl-Phosphor.

§ 5. Diskussion der Meßergebnisse. 1. In einer früheren Arbeit über die Temperaturabhängigkeit der Abklingung am KCl-Phosphor mit Thalliumzusatz haben wir eine Ablösearbeit von 0,67 Volt berechnet. Diese Berechnung gilt unter der Annahme loser Kopplung der durch die Erregung gespeicherten Elektronen mit den Gitterbewegungen. Die jetzt ermittelte *langwellige Grenze* der Auslöschung fällt innerhalb der erreichten Genauigkeit recht gut mit diesem Wert zusammen, nicht mit dem langwelligsten Maximum*. Dies ist verständlich, wenn die Breite des Maximums

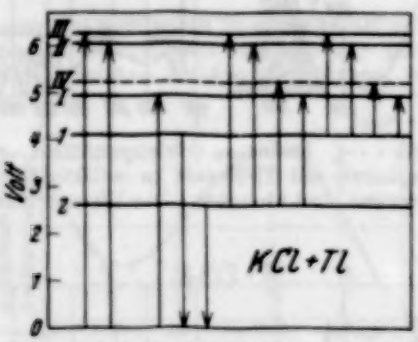


Fig. 8. Schema zur Veranschaulichung der bei der Phosphoreszenz von KClTl auftretenden Energiezustände. I, II und III sind Energiezustände der Absorption, 1 und 2 der Emission, IV ist hypothetisch. Die Pfeile bezeichnen die Elektronenübergänge bei der Absorption, Emission und Ausleuchtung. Im Speicherzustand sind die Elektronen auf 1 oder 2.

nicht durch räumliche, sondern durch zeitliche Verschiedenheiten der „Phosphoreszenzzentren" bedingt ist, wie es bei einheitlicher *e*-förmiger Abklingung der Phosphoreszenz zu erwarten ist.

2. Beim KClTl-Phosphor treten die im Voltmaßstab aufgetragenen Auslöschungsmaxima als die Differenzen der Absorptions- und Emissionsmaxima auf. Wir haben in der Fig. 5 diese Differenzen eingezeichnet. Um alle Auslöschungsmaxima in dieser Art zu erhalten, müßte man allerdings noch einen Zusatzenergiezustand IV auf der Absorptionsseite annehmen. Dann treten *alle* Energiedifferenzen zwischen den Energiezuständen der Absorption und den Energiezuständen der Emission in der Auslöschung auf. Den Anstieg kurzwelliger als 280 mμ lassen wir einstweilen außer acht.

An Hand eines Schemas in Fig. 8 ließe sich folgende rohe Vorstellung zur Erklärung dieser Gesetzmäßigkeit entwickeln. Die Elektronen werden

* Wie nach vorläufigen ersten Beobachtungen von uns angegeben. W. Bünger u. W. Flechsig, Gött. Nachr. 1930, S. 308.

durch den Absorptionsakt von dem Energiezustand 0 auf die Energiezustände I, II und III geworfen. Von hier fällt der größte Teil der Elektronen strahlungslos auf 1 oder 2 und sofort unter Fluoreszenzemission nach 0 zurück. Ein geringer Teil ($< 3\%$) kann jedoch auf 1 und 2 verweilen, wird abermals durch auslöschende Bestrahlung nach I, II, III oder IV geworfen und kehrt über 1 oder 2 nach 0 unter Emission zurück.

Dies Bild führt zu einigen Folgerungen. Zunächst würde man eine dem Energiezustand IV entsprechende Absorption des unerregten Phosphors bei 235 mμ erwarten. Wir haben diese bei den verwendeten hochkonzentrierten Phosphoren eventuell mögliche Absorption gesucht, aber nicht gefunden*. Zweitens müßte die Bestrahlung eines erregten Phosphors mit monochromatischem auslöschenden Licht auf beide Emissionsbanden verschieden wirken. Man müßte die einer Emissionsbande durch Tilgung entzogene Lichtsumme in einer Vergrößerung der Lichtsumme der anderen Bande wiederfinden**. Wir haben dahinzielende quantitative Messungen angestellt, diese Übertragung der Lichtsumme von der einen auf die andere Bande aber nicht gefunden. Das Bild enthält auch noch andere Lücken. Es läßt keinen Grund für strahlungslose Übergänge erkennen. Es soll auch nur eine erste rohe Annäherung sein.

Bei den NaCl- und KBr-Phosphoren gibt das aus den Absorptions- und Emissionsbanden hergeleitete Energieschema die Lage der Auslöschungsmaxima nicht so gut wieder wie beim KCl. Es verbleiben, und zwar außerhalb der Versuchsfehler, Abweichungen von einigen Zehntel Volt.

Die Deutung dieser Abweichungen kann in dem von J. Franck*** und E. U. Condon**** aufgestellten Prinzip gesucht werden. Nach diesem Prinzip kann ein Bruchteil der Elektronensprungenergie in Schwingungsenergie umgesetzt werden, sobald die gegenseitige Gleichgewichtslage mehrerer Kerne durch den Elektronensprung beeinflußt wird.

---

* Dagegen findet sich bei mit Röntgenstrahlen verfärbten KCl Tl-Phosphoren ein kleines Absorptionsmaximum an der erwarteten Stelle bei 232 mμ. A. Arsenjewa, ZS. f. Phys. **57**, 163, 1929.

** Die Quantenausbeute der Fluoreszenz ist in der ultravioletten Emissionsbande 50% (W. Bünger, ZS. f. Phys. **66**, 311, 1930) und liegt bei hochkonzentrierten Phosphoren nach vorläufigen Beobachtungen mittels subjektiver Photometrie in der gleichen Größenordnung für die sichtbare Emissionsbande. Abnahme und gleichzeitige Vergrößerung der Lichtsummen wären danach, in Quanten gerechnet, von etwa gleicher Größe zu erwarten.

*** J. Franck, Trans. Faraday Soc. **21**, 1925, Nr. 3; ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926.

**** E. U. Condon, Phys. Rev. **32**, 858, 1928.

Bei NaCl würde man dann noch eine zweite Emissionsbande bei etwa 400 mμ (eventuell erst bei hohen Konzentrationen des Zusatzes, wie z. B. bei KCl), und eine weitere Absorptionsbande kurzwelliger als 186 mμ erwarten müssen.

§ 6. Zusammenfassung des ersten Teiles. Nach einer photographischen Methode ist die Auslöschungsverteilung für einige thalliumhaltige Phosphore ermittelt worden. Die einfachsten Ergebnisse wurden auch hier für den KCl-Phosphor mit Tl-Zusatz erhalten. Nach der Empfindlichkeitsverteilung der photographischen Platte gilt die gefundene Aus-

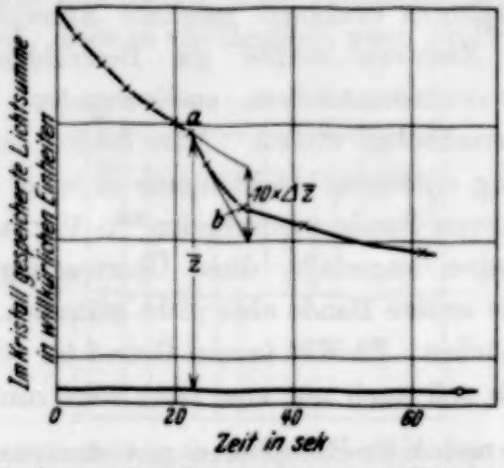


Fig. 9. Abklingungsregistrierung eines KCl-Phosphors mit Tl-Zusatz bei ausleuchtender Bestrahlung ($\lambda = 625$ mμ). Bei *a* wurde das ausleuchtende Licht angeschaltet, 10 Sekunden später bei *b* abgeschaltet. Der Punkt 0 ist durch Ausheizen ermittelt und gibt ein Maß für die Gesamtlichtsumme. Die Differenzen der Tangenten an den Knickpunkten (z. B. bei *a*), bezogen auf eine Sekunde ($\Delta\bar{z}$), noch dividiert durch die an den Knickpunkten im Kristall gespeicherte Lichtsumme ($\bar{z}$) sind ein Maß für die Ausleuchtung.

löschungsverteilung (siehe Fig. 5) nur für die *ultraviolette* Emissionsbande. Nach visuellen Beobachtungen scheint sie jedoch auch für die sichtbare Emissionsbande die gleiche zu sein.

Weiterhin erlaubt das photographische Beobachtungsverfahren keine Trennung von Ausleuchtung und Tilgung, doch tritt die Tilgung sicher neben der Ausleuchtung zurück; denn wir fanden die gleichen Lichtsummen bei normalem Abklingen des Phosphors und bei Beschleunigung seiner Emission durch auslöschendes Licht. Diese Messungen wurden mit der gleichen Versuchsanordnung ausgeführt, die im zweiten Teil zu Fig. 9 führt. Als auslöschendes Licht benutzten wir Bereiche um 0,365, 0,625, 1,15 und 1,55 μ. Die günstigste Beobachtungsmöglichkeit erzielten wir bei der Wellenlänge 0,625 μ, dort kann die Tilgung höchstens 5% der Ausleuchtung betragen. Infolgedessen findet sich auch keine Übertragung der für eine Emissionsbande gespeicherten Lichtsumme auf die andere.

II. Teil. Absolute Ausbeute der Ausleuchtung.

§ 7. Versuchsanordnung. Nach § 6 dürfen wir die Tilgung des Tl-haltigen KCl-Phosphors neben seiner Ausleuchtung vernachlässigen. Infolgedessen können wir für diesen Phosphor die Ausbeute des Ausleuchtungsvorganges besonders einfach quantitativ ermitteln. Für diesen Zweck haben wir die Phosphore wieder in Form größerer Einkristallstücken benutzt.

Der Phosphoreinkristall befindet sich zwischen zwei Photozellen, die mit Filtern versehen sind, von denen das eine nur die sichtbare (Lifa-Gelatinefilter Nr. 416), das andere nur die ultraviolette Emissionsbande (Zeiß-Uviolblaufilter + Chromichromochloridlösung) hindurchläßt. Senkrecht zu den Emissionsrichtungen fällt das doppelt spektral zerlegte *auslöschende* Licht ein, etwas schräg hierzu das einfach zerlegte *erregende* Licht. Der erregende und der auslöschende Lichtfleck auf dem Kristall waren gleich groß (6 mm²). Der Gang der zu beiden Photozellen gehörenden Elektrometer wurde photographisch gleichzeitig registriert. Ein Teil des erregenden Lichtes fiel über eine schräg gestellte Quarzplatte in eine Vergleichsphotozelle zur Kontrolle der eingestrahlten Lichtenergie. Fig. 9 zeigt eine Ausleuchtungsregistrierung der beiden Emissionsbanden (Erregung mit $\lambda = 193$ mμ, Auslöschung mit $\lambda = 625$ mμ). Die Kurve beginnt etwa eine Sekunde nach Schluß der Erregung. Anfang und Ende der Belichtung mit auslöschendem Licht sind deutlich zu sehen. Die Restlichtsumme ist stets durch Ausheizen ausgetrieben.

§ 8. Das Auswertungsverfahren. Zur Bestimmung der *Ausbeute* bei der Ausleuchtung nehmen wir an, daß die Absorptionskonstante des ausleuchtenden Lichtes proportional mit der Zahl der *erregten* Zentren z pro cm³ wächst. Wir erhalten also eine Konstante

$$p = \frac{k}{z} = \frac{\text{Absorptionskonstante}}{\text{räumliche Zentrendichte}} \qquad (1)$$

(k ist die Absorptionskonstante in $J = J_0 e^{-kx}$, x ist die Eindringungstiefe des ausleuchtenden Lichtes, J_0 die auf 1 cm² Oberfläche auffallende Energie in Watt). Die Dichte der erregten Zentren nimmt infolge der hohen Absorption der erregenden Wellenlänge $\lambda = 193$ mμ nach dem Innern des Kristalls zu stark ab. Infolgedessen ist die im Kristall der Dicke d absorbierte ausleuchtende Energie durch Integration zu ermitteln. Sie ist $p \int_0^d J \cdot z \cdot dx$. Die Intensität J des ausleuchtenden Lichtes (pro cm²) in der Tiefe x kann man durch die Intensität J_0 des *auffallenden* ausleuch-

tenden Lichtes ersetzen; denn die Gesamtabsorption des Kristalls ist in dem betrachteten Spektralbezirk sehr klein. Bezeichnet man mit $\bar{z}$ die Gesamtzahl der unter 1 cm² Oberfläche befindlichen erregten Zentren, so ist die absorbierte ausleuchtende Energie

$$pJ_0\int_0^d z\,dx = pJ_0\bar{z}. \tag{2}$$

Ist q der Nutzeffekt der Quantenausbeute bei der Ausleuchtung, so ergibt sich die Zahl $\Delta\bar{z}$ der in einer Sekunde unter 1 cm² Oberfläche ausgeleuchteten erregten Zentren aus der Gleichung

$$\Delta\bar{z}.h\nu = q.pJ_0\bar{z} \tag{3}$$

(ν Frequenz des ausleuchtenden Lichtes), oder

$$q = \frac{1}{p}\cdot\frac{\Delta\bar{z}}{\bar{z}}\cdot\frac{h\nu}{J_0}. \tag{4}$$

Für die Ermittlung von q müssen wir zunächst drei Größen kennen:

1. das Energiequant $h\nu$ für die ausleuchtende Wellenlänge,

2. die Intensität J_0 der zur Ausleuchtung eingestrahlten Lichtenergie (Thermosäule, geeicht mit Hefnerlampe),

3. den Quotienten $\frac{\Delta\bar{z}}{\bar{z}} = \frac{\text{Zahl in 1 Sek. ausgeleuchteter Zentren}}{\text{Zahl vorhandener erregter Zentren}}$.

Bei diesem Quotienten hat sich die in der Definition von $\Delta\bar{z}$ und $\bar{z}$ eingehende Fläche herausgehoben. Die Zahl der pro sec ausgeleuchteten Zentren ergibt sich aus der sekundlichen Abnahme der Lichtsumme mit und ohne ausleuchtendes Licht (näheres vgl. Fig. 9). Diese Wirkung des ausleuchtenden Lichtes ist für beide Emissionsbanden die gleiche. Sicher erwiesen haben wir das bei der Ausleuchtung mit der Wellenlänge 0,625 μ, bei den im Ultrarot gelegenen Ausleuchtungsbanden (1,15 und 1,55 μ) war die Meßgenauigkeit geringer, aber auch kein Anzeichen für *ungleiche* Ausleuchtung der beiden Emissionsbanden erkennbar.

Tabelle 1.

Ausleuchtende Wellenlänge in μ	deren Intensität in Watt . cm^{-2}	$\frac{\Delta\bar{z}}{\bar{z}}$, graphisch nach Fig. 9	$\frac{\Delta z}{\bar{z}J_0}$ in Watt^{-1} cm^{-2}
0,365	$1{,}7\,.\,10^{-4}$	$7\,.\,10^{-3}$	41
0,625	$1{,}05\,.\,10^{-2}$	$4{,}5\,.\,10^{-2}$	4,3
1,15	$3{,}4\,.\,10^{-2}$	$1{,}2\,.\,10^{-2}$	0,35
1,55	$3{,}1\,.\,10^{-2}$	10^{-2}	0,32

Meßergebnisse für $\frac{\Delta \bar{z}}{\bar{z}}$ sind mit den zugehörigen Ausleuchtungsintensitäten in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die graphisch ermittelten Werte sind jeweils das Mittel aus den Tangenten bei den Knickpunkten a und b in Fig. 9, denn wir haben keine Kristalle mit *einheitlicher Abklingung* benutzt. Aus diesem Grunde machte sich offenbar ebenso wie bei Lenard die Verschiedenheit der Phosphoreszenzzentren in der Ausleuchtung bemerkbar. Ferner haben wir die Proportionalität des Quotienten $\frac{\Delta \bar{z}}{\bar{z}}$ mit der ausleuchtenden Intensität J_0 im Intensitätsbereich 1 zu 4 geprüft und bestätigt gefunden.

Zur Berechnung der Quantenausbeute q fehlt uns jetzt noch der *absolute Wert* von p. p bedeutet seiner Definition nach die Absorptionskonstante der Ausleuchtung, bezogen auf die räumliche Dichte 1 der erregten Zentren. Wir haben die ausleuchtende Wirkung für die Ausleuchtungsmaxima quantitativ bestimmt. Für diese Maxima läßt sich p mit Hilfe der klassischen Dispersionstheorie allein aus den Halbwertsbreiten b absolut berechnen. Nach dem klassischen Bilde gibt ein gedämpfter Resonator genähert an der Stelle seiner Eigenfrequenz ein Absorptionsmaximum einer Halbwertsbreite b. Selbst bei größerer Halbwertsbreite gilt in erster und zweiter Näherung die einfache Formel*: Zentrendichte

$$z = 1{,}31 \cdot 10^{17} \cdot \frac{n_0}{(n_0^2 + 2)^2} \cdot b \cdot k \tag{5}$$

oder

$$p = \frac{k}{z} = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{n_0} \frac{1}{b \cdot 1{,}31 \cdot 10^{17}} \tag{6}$$

(k Absorptionskonstante im Maximum in cm^{-1}, b Halbwertsbreite in Volt). Bei der quantentheoretischen Deutung** dieser Formel (ohne Berücksichtigung starker Kopplung***) ist der Gleichung (6) noch ein Faktor f hinzuzufügen, der nach den experimentellen Befunden* zwischen 0,1 und 1 gelegen ist. Den Brechungsindex n_0 setzen wir für KCl im ganzen untersuchten Spektralbereich völlig ausreichend gleich 1,5. Wir erhalten dann die Gleichung $p_{max} = \frac{f}{b} \cdot 9{,}2 \cdot 10^{-17}\ cm^{-1}$. Wenden wir diese Formel auf das ultraviolette Ausleuchtungsmaximum bei 355 mμ an, so erhalten wir den Wert von p

* W. Koch, ZS. f. Phys. **59**, 378, 1930; A. Smakula, ebenda **59**, 603, 1930; **63**, 762, 1930; R. Hilsch u. R. W. Pohl, ebenda **64**, 606, 1930.

** R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921.

*** A. Einstein, Phys. ZS. **18**, 121, 1917.

für 355 mμ. Die Absorptionskurve ist nicht identisch mit der in Abschnitt 1 ermittelten spektralen Verteilung, die im wesentlichen dem Verlauf von $\frac{\Delta \bar{z}}{\bar{z} J}$ entspricht. Denn bei der Absorption ergibt der Faktor $h\nu$ noch eine relative Erhöhung nach kürzeren Wellen. Die Halbwertsbreite b haben wir aus dem Flächeninhalt der Absorptionskurve durch Division durch die maximale Höhe zu 1,04 Volt ermittelt. Allerdings kennen wir nur die Lage und Höhe des Maximums, nicht aber die Kurvenform der Ausleuchtungsbande. Die Banden waren in Fig. 5 nur nach den Angaben des Registrierphotometers ohne Intensitätsmarkendruck gezeichnet. Die hierdurch hineingelangende Unsicherheit ist jedoch unerheblich.

Wir erhalten $p = f \cdot 8{,}8 \cdot 10^{-17}\ \mathrm{cm}^{-1}$ für $\lambda = 355$ mμ. Daraus ergibt sich (die Werte bei 355 mμ und 365 mμ unterscheiden sich nur wenig)

$$q = \frac{1}{p}\left(\frac{\Delta \bar{z}}{\bar{z}} \frac{h\nu}{J_0}\right)_{355} = \frac{0{,}25}{f}.$$

f liegt, wie oben erwähnt, nach dem experimentellen Befund unterhalb 1, ist aber meist vergleichbar mit 1. *Daher ist der Wert $q = 1$, d. h. Quantenausbeute der Ausleuchtung, sehr wahrscheinlich*, selbst wenn sich das benutzte Maximum nach dem oben entwickelten rohen Bild noch in zwei aufspalten sollte.

Die gleichen Betrachtungen gelten auch dann, wenn die ausleuchtende Absorption unabhängig von der Zahl der erregten Zentren ist (etwa schon im Grundmaterial vorhanden, wie z. B. nach § 8 in den Erregungsgebieten), wenn aber nur ein zur *Konzentration der erregten Zentren proportionaler Bruchteil* der absorbierten Energie an der Ausleuchtung beteiligt ist. Dann gilt das berechnete q für diesen Bruchteil. (Die durchgeführte Berechnung setzt außerdem allerdings noch *kleine* Gesamtabsorption voraus.)

Für eine direkte Messung des Quantenäquivalents müßte man (vgl. § 1) die Lichtabsorption des vollerregten Kristalls im Bereich einer Ausleuchtungsbande direkt messen. Vollerregen kann man nur Kristallschichten einer Dicke von etwa 0,01 mm und bei dieser Schichtdicke kann man nur eine Lichtschwächung von etwa 1% erwarten. Aus diesem Grunde haben wir den indirekten Weg bevorzugt.

Unsere bisherige Ausbeutemessung bezieht sich auf die ultraviolette Ausleuchtungsbande bei 355 mμ, für die erheblich niedrigeren, bei längeren Wellen gelegenen Ausleuchtungsmaxima bleibt die Ausbeute erheblich hinter dem Quantenäquivalent zurück, es sei denn, daß der Wert f erheblich hinter 1 zurückbleibt.

Die Gültigkeit des Quantenäquivalentsatzes bei der Ausleuchtung der Phosphore ist mit der von Lenard angenommenen lokalen Temperaturerhöhung der Phosphoreszenzzentren kaum vereinbar. Lenard hatte diese Annahme eingeführt, um die zeitliche Nachwirkung der Ausleuchtung zu deuten. Diese zeitliche Nachwirkung kommt auch bei Alkalihalogenidphosphoren vor (z. B. beim KBr-Phosphor mit Cu-Zusatz), läßt sich aber auch ohne Annahme einer lokalen Temperaturerhöhung deuten*.

§ 9. Zur Deutung des Phosphoreszenzvorganges. In dieser Arbeit sind für einen Tl-haltigen KCl-Phosphor weitere experimentelle Beobachtungen ausgeführt, die sich in verhältnismäßig einfacher Form zusammenfassen lassen. Nach den Beobachtungen des ersten Teils lassen sich die

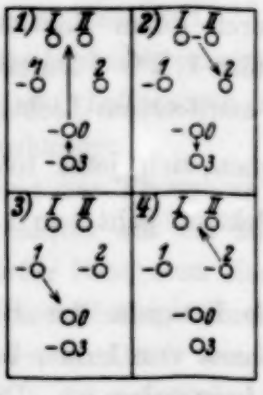


Fig. 10. Schema der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzvorgänge beim KClTl bei Berücksichtigung der Ausleuchtung. Die Kreise bedeuten Stellen im Gitter, die Minuszeichen Anlagerung von Elektronen, die Pfeile die Bewegungsrichtungen der Elektronen. 1. Absorption nach I oder II mit Nachfallen eines Elektrons von 3. 2. Strahlungslose Elektronenverlagerung. Bei Fluoreszenz kehrt dabei das Elektron von 0 nach 3 zurück, bei Phosphoreszenz bleibt es in 0. 3. Emission, Rückkehr eines Elektrons von 1 oder 2 nach 0. 4. Ausleuchtende Absorption. Hierauf folgen die Vorgänge 2 und 3 wie bei der Fluoreszenz.

Frequenzen der Ausleuchtungsbanden energetisch weitgehend als Differenz der Emissions- und Absorptionsbanden darstellen. Nach den Beobachtungen des zweiten Teils ist auch der Ausleuchtungsvorgang ein Quantenprozeß, d. h. die noch gespeicherte Lichtsumme wird der Größenordnung nach um jedesmal ein Lichtquant vermindert, sobald ein ausleuchtendes Lichtquant absorbiert wird. Die Ausleuchtung wirkt auf beide Emissionsbanden gleich. Wir können noch nicht entscheiden, wie weit sich diese Befunde für andere Alkalihalogenidphosphore verallgemeinern lassen. Doch lassen sie sich mit einem relativ einfachen Bild verständlich machen. Wir möchten dieses Bild, wenn auch mit allem Vorbehalt, kurz skizzieren.

---

* W. Bünger u. W. Flechsig, Gött. Nachr., l. c.

Wir machen keinerlei Aussagen über die „Phosphoreszenzzentren", z. B. Gestalt und räumliche Anordnung der absorbierenden Gebilde, den Träger des Leuchtmechanismus usw. Wir deuten in Fig. 10 lediglich durch Kreise verschiedene Stellen eines elementaren Gitterbereichs an, zwischen denen Elektronenübergänge erfolgen können. Minuszeichen bedeuten leicht ablösbare Elektronen (ohne Rücksicht auf die Gesamtladung der betreffenden Gitterstellen). Dann machen wir zwei wesentliche Annahmen:

1. Dem erregenden Absorptionsvorgang, dargestellt durch den Übergang 0—I oder 0—II (entsprechende Absorptionsbanden in Fig. 5) folgt eine Blockierung der Stelle 0 durch ein von 3 nachrückendes Elektron. Diese Blockierung soll die Resonanzfluoreszenz verhindern.

2. Die Freigabe dieser Blockierung, d. h. die Rückkehr des Elektrons von 0 nach 3, erfolgt durch einen lichtlosen Zwischenübergang vom Gebiet I, II nach dem Gebiet 1, 2*. Damit wird die Energiedifferenz zwischen absorbiertem und emittiertem Lichtquant verständlich.

In diesem Modell können sich jetzt folgende Vorgänge abspielen:

A. *Fluoreszenz.* Das Elektron geht von 1 oder 2 unter Lichtemission nach 0.

B. *Phosphoreszenz.* Die Freigabe der Blockierung hat nicht funktioniert. Die Elektronen können von 1 oder 2 erst dann nach 0 gelangen, wenn die Blockierung von 0 freigegeben ist. Dies kann thermisch erfolgen. (Langwellige Grenze des Ausleuchtungsspektrums.)

C. *Phosphoreszenz mit Ausleuchtung.* Die Freigabe der Blockierung von 0 erfolgt durch ein Energiequant, das ein Elektron von 1 oder 2 nach I oder II bringt. Von da geht der Prozeß weiter wie bei 2 und A. Die Energie einer Ausleuchtungsbande ist die Differenz einer Absorptionsstufe (römische Ziffern) und einer Emissionsbande (arabische Ziffern). Licht der Ausleuchtungsmaxima bei 0,46 und 1,15 μ könnte direkt an dem in 0 befindlichen Elektron angreifen.

D. *Phosphoreszenz mit Ausleuchtung durch eine Erregungsbande.* Die Blockierung wird durch eine Bewegung des Elektrons von 0 nach I oder II

---

* Diese Annahmen sind keineswegs ad hoc gemacht. Wir haben sie in sinngemäßer Übertragung Beobachtungen an Röntgenfluoreszenz entnommen. Die zweite Annahme entspricht etwa dem Augereffekt (P. Auger, C. R. **180**, 65, 1925). Immerhin bestehen noch schwerwiegende Unterschiede gegenüber den Verhältnissen bei Röntgenuntersuchungen. Wir haben es hier vermutlich nicht mit einem so einheitlichen Zentralfelde zu tun, auch sind die Energien sehr viel kleiner.

beseitigt. Es folgt die Emission zweier Quanten, nämlich Übergang 1 oder 2 nach 0 und ein anschließender Übergang wie in 2. und A.

Schwer verständlich ist nach diesem Bilde vor allem, daß nicht noch weitere Banden in Absorption auftreten. Man könnte hierfür die räumliche Anordnung verantwortlich machen.

Dies hier kurz skizzierte Bild benutzen wir als Arbeitshypothese für weitere Untersuchungen.

§ 10. Zusammenfassung. 1. Es ist nach einem photographischen Verfahren an den Thalliumphosphoren KCl, NaCl und KBr die spektrale Verteilung der Auslöschung untersucht.

2. Für KCl mit Tl-Zusatz ist die langwellige Grenze der Auslöschungsverteilung gleich der früher von uns aus der Temperaturabhängigkeit der Abklingung gefundenen Ablösearbeit.

3. Die Frequenzen der Ausleuchtungsbanden ergeben sich in guter Näherung energetisch als die Differenzen zwischen den verschiedenen Absorptions- und Emissionsbanden.

4. Bei der Ausleuchtung des Phosphors KClFe entfällt der Größenordnung nach ein ausgestrahltes auf ein zur Ausleuchtung absorbiertes Lichtquant. Bei den hierfür benutzten Messungen ist die Zahl der Absorptionszentren aus Höhe und Halbwertsbreite der Banden mit Hilfe der klassischen Dispersionstheorie ermittelt worden.

Herrn Prof. R. W. Pohl danken wir herzlich für wertvollen Rat, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu großem Danke verpflichtet.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universtiät, März 1931.

Über die γ-Strahlen des Kaliums.

Von **F. Běhounek** in Prag.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. April 1931.)

Durch die Messung des Ionisationseffektes von 93 kg KCl in einer großen Ionisationskammer mit Kompensationseinrichtung wurde die von Kolhörster entdeckte γ-Strahlung des Kaliums analysiert. Es wurde eine homogene γ-Strahlung vom Absorptionskoeffizienten $\mu_{Pb} = 0.58\ cm^{-1}$ festgestellt. Die Intensität dieser Strahlung beträgt $1.3 \cdot 10^{-10}$ der Intensität des härteren Anteils der γ-Strahlung des RaC. Auf Grund der Formel von Klein-Nishina wurde die Wellenlänge dieser Strahlung mit 13,3 X berechnet und ihr Verhältnis zu der bisher bekannten β-Strahlung des Kaliums besprochen.

1. Vorläufige Experimente. Im Jahre 1928 meldete W. Kolhörster* in einer kurzen Notiz die Entdeckung der γ-Strahlen des Kaliums; ihre Härte war von derselben Ordnung, wie die Härte der γ-Strahlen des RaC, manchmal doppelt so groß, ihre Intensität betrug mindestens 10^{-11} der Intensität der γ-Strahlen des RaC.

Es schien interessant, eine genauere Analyse dieser Strahlung vorzunehmen, festzustellen, ob es sich um eine monochromatische oder komplexe Strahlung handelt, welche vom gleichen Exponentialgesetz wie die Strahlung der anderen, schweren, radioaktiven Elemente beherrscht wird, und gleichzeitig das Verhältnis ihrer Intensität zu der der γ-Strahlung des RaC genau zu ermitteln.

Zu diesem Zwecke wurden schon im Frühjahr 1929 vorläufige Experimente angestellt, welche sich auf Ionisationsmessungen stützten. Als Ionisationskammer wurde ein Zinkzylinder von ungefähr 118 Liter Inhalt (Durchmesser 34 cm, Höhe 130 cm) gewählt, welcher elektrostatisch durch einen zweiten, etwas größeren Zinkzylinder geschützt wurde. Über und unter diesen konnten koaxial zylindrische Zn-Gefäße vom selben Durchmesser wie die Ionisationskammer und 20 cm Höhe gelegt werden; jedes dieser Gefäße, welche mit Deckel versehen waren, konnte ungefähr 15 kg KCl fassen. Die Ionisationskammer und die Gefäße mit KCl wurden durch ein gemeinsames Gerüst in einer derartigen Stellung gehalten, daß zwischen dem Boden des oberen Gefäßes und dem Deckel der Ionisationskammer ein Abstand von 10 cm bestand; eine ähnliche Lücke befand sich zwischen dem Boden der Ionisationskammer und dem Deckel des

* W. Kolhörster Naturwissensch. **16**, 28, 1928.

unteren, KCl enthaltenden Gefäßes. In diese Räume konnten Bleiplatten zum Zwecke der Absorption der γ-Strahlen eingelegt werden. Da die Strahlung eine 4 mm starke Zinkschicht zu durchdringen hatte, bevor sie in die Ionisationskammer gelangte, wurden sicher alle β-Strahlen zurückgehalten.

Diese Anordnung hatte den Zweck, möglichst parallele Strahlen zu schaffen, wodurch der Einstrahlungswinkel auf ein Mindestmaß herabgesetzt wurde. Die isolierte Elektrode der Ionisationskammer war mit einem Einfadenelektrometer verbunden, und der ziemlich starke Spontanstrom wurde größtenteils durch die in der kleinen Ionisationskammer (ungefähr 0,5 Liter Inhalt) durch die γ-Strahlen eines kleinen Radiumpräparates erzeugte Ionisation kompensiert. Der Strom wurde durch die Schnelligkeit der Bewegung des Elektrometerfadens gemessen (die Empfindlichkeit betrug ungefähr 30 Skalenteile/0,01 Volt); die Erdung geschah elektromagnetisch mit Hilfe einer automatischen Einrichtung in gewissen Zeitintervallen für einige Sekunden. Die Fadenbewegung des Elektrometers wurde photographisch registriert.

Die Ergebnisse dieser mit 30 kg KCl ausgeführten Experimente, welche in einer vorläufigen Mitteilung voröffentlicht wurden*, weisen auf die Anwesenheit von wenigstens zwei Gruppen γ-Strahlen hin, deren Durchdringungsfähigkeit sich zu der der γ-Strahlen des RaC wie 1:1, eventuell wie 2:1 verhielt, was im Einklang mit den vorhergehenden Befunden Kolhörsters stand. Bei weiteren Experimenten und bei der Herstellung genauer Absorptionskurven zeigte es sich jedoch, daß der durch das Kalium erzeugte Ionisationsstrom zu schwach ist, um analysiert werden zu können, und daß trotz aller Bleifilterung die Anwesenheit des kompensierenden Radiumpräparates die Messung störend beeinflußt, wahrscheinlich durch freie, durch die harte γ-Strahlung des RaC in der Luft des Arbeitszimmers gebildete Ionen.

2. Absorptionsmessungen an den γ-Strahlen des Kaliums. Aus diesen Gründen wurde einerseits die Ionisationskammer umgearbeitet, und zwar so, daß größere Kaliummengen auf Kosten der Parallelität der Strahlung verwendet werden konnten, andererseits wurde eine neue Kompensationseinrichtung gewählt, bei welcher der Ionisationseffekt der Atmosphäre auf ein Mindestmaß herabgesetzt wurde.

Die Anordnung der Experimente ist in Fig. 1 veranschaulicht. Die Ionisationskammer aus Zink (*K*) hatte die Gestalt eines Quaders von

* F. Behounek, Nature **126**, 243, 1930.

122 Liter Inhalt und den Dimensionen $35 \times 100 \times 35$ cm³. Sie war elektrostatisch durch einen Zinkquader von etwas größeren Ausmaßen geschützt. Die Elektrode (L) bildete ein 1 mm starker Draht, welcher an beiden Enden durch Bernstein isoliert und mit dem Schutzring versehen war. Die Elektrode war über den elektromagnetischen Schalter (S) mit dem Kompensator (R) und einem Paar der Quadranten des Elektrometers (E) verbunden. Das Kaliumchlorid befand sich in vier Büchsen (I. bis IV.) von den Dimensionen $46 \times 16 \times 36$ cm³, welche parallel zu den Seitenwänden der Ionisationskammer aufgestellt wurden. Jede dieser Büchsen konnte 25 kg

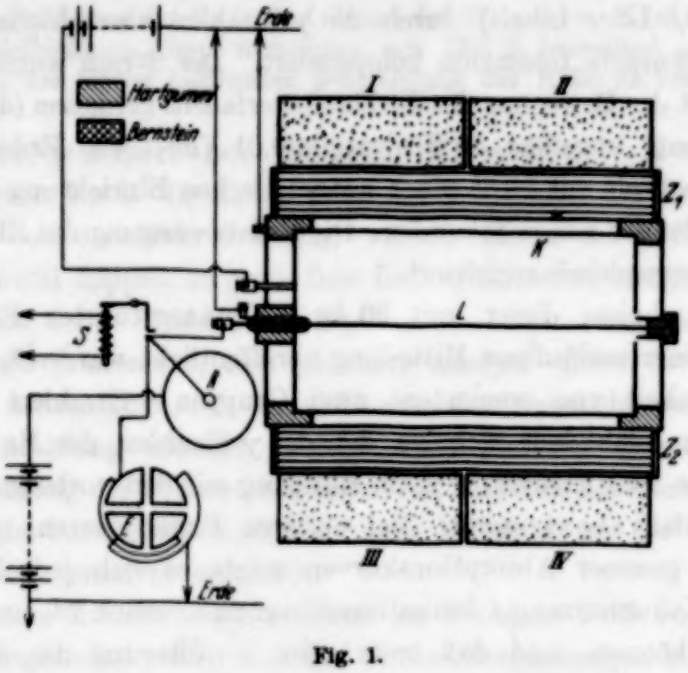


Fig. 1.

KCl fassen, im ganzen also 100 kg. Die Zwischenschicht (Z) zwischen der Wand der Schutzkammer und den Kaliumbüchsen, ungefähr 8 cm breit, war zum Einlegen von Bleifiltern bestimmt, welche in der Vertikallage durch Eisenstangen gehalten wurden, die zu je sechs parallel zu den oberen und unteren Horizontalkanten der Ionisationskammer angebracht waren.

Die Kompensationsanordnung ist aus der schematischen Abbildung (Fig. 2.) ersichtlich. In dem Messingkegel (K) von 5 mm Wanddicke war die Ra D + E + F, welches 100 mg Radium äquivalent war, enthaltende Kapillare (k) untergebracht. Der Kegel war durch die Aluminiumfolie (f) und den Messingdeckel (P) verschlossen, welcher 4 mm dick war und mittels der Mikrometerschraube (T) verstellt werden konnte. Die Verschiebung

des Deckels konnte an der Skale (S) und an der Einteilung der Trommel (T) mit einer Genauigkeit von 0,01 mm abgelesen werden. Durch den Deckel konnte ein größerer oder kleinerer Teil des β-Strahlenkegels, dessen Ionisation den Kompensationsstrom erzeugte, abgeschattet werden. Um den γ-Strahlen des RaD den Austritt aus dem Kompensator unmöglich zu machen, wurden dessen sämtliche Wände samt Deckel mit 5 cm starken Bleiklötzchen belegt.

Die elektrische Kapazität der ganzen Apparatur betrug 300 ± 5 cm, ihre Empfindlichkeit 86 mm/0,1 Volt.

Sämtliche Messungen der γ-Strahlung des Kaliums wurden mit einer Menge von 93 kg KCl, das sind 48,8 kg Kaliumelement, vorgenommen. Bei diesen Messungen war es notwendig, mit der Abschattung des Effektes der starken Kaliumchloridschicht, und der Bleiplatten hinsichtlich der Strahlung der Umgebung, welche in die große Ionisationskammer eindrang, zu rechnen. Zu diesem Zwecke wurde vor jeder Kaliummessung eine

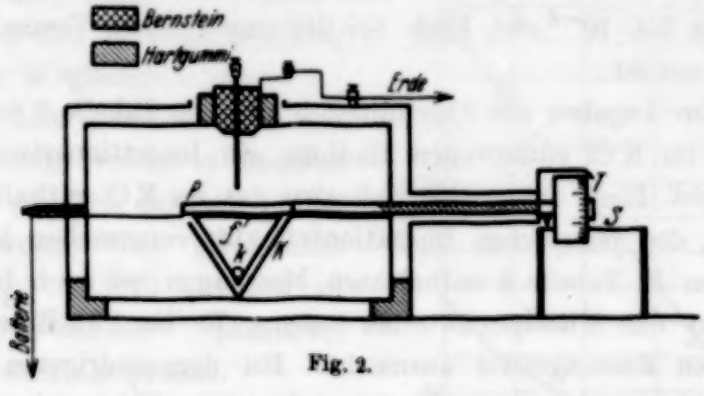


Fig. 2.

Kontrollbestimmung des durch die Kompensatorwirkung freilich auf ein Minimum reduzierten Spontanstromes vorgenommen. Die Messung wurde mit Hilfe von entsprechenden Filtern und gleichzeitig mit der gleichen Menge von NaCl veranstaltet. Das NaCl sollte den abschattenden Effekt des KCl ersetzen.

Bevor wir zur Messung schritten, wurde der Radiumgehalt des KCl und NaCl chemisch-analytisch bestimmt. Die Analyse wurde auf die gewöhnliche Weise durch Zusatz von $BaCl_2$, Ausfällung durch Schwefelsäure und Überführung des Sulfats auf das Carbonat, welches gelöst und mittels der Emanationsmethode ausgewertet wurde, vorgenommen.

Die Resultate der Analyse waren folgende: 1 kg Kaliumchlorid enthält $4{,}4 \cdot 10^{-10}$ g Radium, die ganze zur Messung der γ-Aktivität benutzte Menge von 93 kg KCl enthält also $4{,}1 \cdot 10^{-8}$ g Radium. Aus den Kontroll-

messungen, über welche im weiteren Abschnitt berichtet wird, geht hervor, daß die durch dieses Radium verursachte Ionisation belanglos ist. In 1 kg NaCl wurden $2{,}94 \cdot 10^{-10}$ g Radium gefunden, in der ganzen, zur Messung benutzten Menge also $2{,}94 \cdot 10^{-8}$ g Radium. Diese Menge kam, wie aus dem Weiteren ersichtlich ist, bei der Messung durchaus nicht zur Geltung. Bei allen Messungen wurde die ganze Emanationskurve analysiert, um einen möglichen Einfluß der Th-Emanation aufzudecken. Es konnten jedoch keine Anzeichen der Anwesenheit von Th-Emanation aufgedeckt werden, obwohl bei der chemischen Bearbeitung der Chloride Ms Th_1 und Th X, als Isotopen des Radiums, mit diesem zugleich isoliert werden müssen.

Die Resultate der Ionisationsmessungen für KCl mit Benutznng von Bleifiltern von 0 bis 4,5 cm Pb sind in Tabelle 1 zusammengestellt, wobei die Intensität des Stromes i in mm/sec angegeben ist. Aus der Umrechnug mittels Kalibrationsdaten geht hervor, daß die Intensität der γ-Strahlung des durch Blei nicht abgeschatteten Kaliumchlorids* einem elektrischen Strome von $5{,}4 \cdot 10^{-4}$ elst. Einh. bei der angewandten Versuchsanordnung gleichzusetzen ist.

Aus den Angaben des Abschnittes 8 und der Tabelle 2 ist ersichtlich, daß dem im KCl enthaltenen Radium ein Ionisationsstrom von bloß $6{,}2 \cdot 10^{-6}$ elst. Einh. entspricht, daß also das im KCl enthaltene Radium bloß 1,2% des gemessenen Ionisationseffektes verursachen kann.

Zu den in Tabelle 2 enthaltenen Messungen sei noch bemerkt, daß jeder Punkt den Mittelpunkt einer langen, 70 bis 150 Einzelmessungen enthaltenden Messungsserie ausmacht. Bei den niedrigsten Werten des Ionisationsstromes (gemessen für 3,5 - 4,0 - 4,5 cm Pb) wurde der Spontanstrom auf einen der gemessenen Ionisationsintensität ungefähr gleichen Wert auskompensiert. Da die Schwankungen des Spontanstromes $\pm$ 30% des Mittelwertes nicht überschritten, kann die Genauigkeit der Messungen dieser letzten Punkte noch mit $\pm$ 15% bestimmt werden.

Die der Tabelle 1 entsprechende Absorptionskurve ist in Fig. 3 wiedergegeben, gleichzeitig mit den logarithmischen Werten, welche sich an die einzige Gerade anschließen. Das Ergebnis dieser Messungen spricht also dafür, *daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen die γ-Strahlung des Kaliums als monochromatische erscheint, von der Halbwertsschicht für Blei gleich 1,2* cm *und dem Absorptionskoeffizienten* $\mu_{Pb} = 0{,}58\,\mathrm{cm}^{-1}$. Dies

* Da die β-Strahlung eine im ganzen 5 mm dicke Zinkschicht zu durchdringen hatte, um in die Ionisationskammer zu gelangen, kann mit deren vollständiger Absorption gerechnet werden.

Ergebnis stimmt sehr gut mit dem von Mühlhoff* ermittelten Wert von $\mu_{Pb} = 0{,}59\ cm^{-1}$ überein, obwohl Mühlhoff mit einer ganz andersartigen Methodik, nämlich mit der Zählung der γ-Strahlen mit Hilfe der Geiger-Müllerschen Elektronenröhre, arbeitete.

Tabelle 1.

cm Pb	i in mm/sec	cm Pb	i in mm/sec
0	0,476	2,5	0,100
0,5	0,361	3,0	0,085
1,0	0,267	3,5	0,055
1,5	0,212	4,0	0,044
2,0	0,159	4,5	0,033

3. Kontrollmessungen mit Ra *und* Th. Da bei der benutzten Apparatur die γ-Strahlung des Kaliums nicht parallel war, sondern es sich im Gegenteil um stark divergente Strahlenbündel handelte, war die Notwendigkeit von Kontrollmessungen mit Radium und eventuell mit Thorium gegeben, wodurch die Möglichkeit geschaffen wurde, aus dem gemessenen Werte nnd den Werten, welche in anderen Arbeiten für parallele Strahlenbündel gegeben werden, den gefundenen Wert des μ_{Pb} für KCl auf den zu korrigieren, welcher parallelen Strahlenbündeln entspräche.

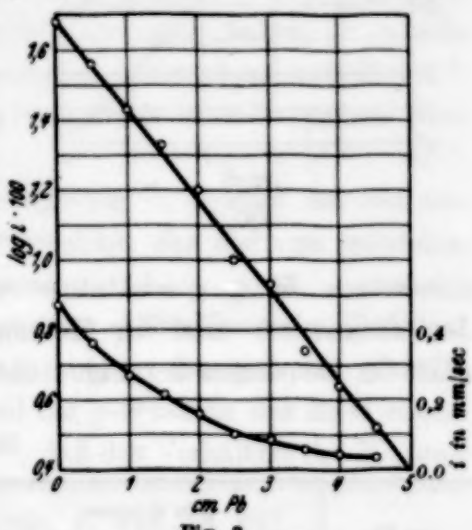


Fig. 3.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst die gleiche Menge des Kaliumchlorids, die zur Messung der γ-Strahlen des Kaliums verwendet worden war, nämlich 93 kg, mit 120 g Joachimstaler, thoriumfreier Pechblende von 62,08% Gehalt an Uranelement, das ist mit einer Gesamtmenge von $2{,}53 \cdot 10^{-5}$ g Radiumelement, möglichst homogen vermischt. Von den Ionisationswerten, welche wieder für 0 bis 4,5 cm Pb gemessen wurden, wurden die der Kaliumstrahlung entsprechenden Werte abgezogen und das Ergebnis (i ist wieder in mm/sec angegeben) in der zweiten Kolonne der Tabelle 2 zusammengestellt, welcher die logarithmischen Kurven des Diagramms in Fig. 4 entsprechen. Das Ergebnis ist sehr bemerkens-

* W. Mühlhoff, Ann. d. Phys. 7, 205, 1930.

wert, da die gefundene logarithmische Kurve nicht bloß in ihrer Gestalt derjenigen gleicht, welche K. W. F. Kohlrausch* für die parallele Strahlung des Ra C fand, sondern auch die aus der Kurve abgeleitete Halbierungsdicke für Pb, nämlich $D = 1{,}3\,\text{cm}$ und der Absorptionskoeffizient $\mu_{Pb} = 0{,}58\,\text{cm}^{-1}$ Pb, mit den Werten von Kohlrausch genau übereinstimmen. Dies Ergebnis würde dafür sprechen, daß der gemessene Wert $\mu_{Pb} = 0{,}59\,\text{cm}^{-1}$ nicht weiter korrigiert zu werden braucht, sondern daß er auch der Parallelstrahlung entspricht.

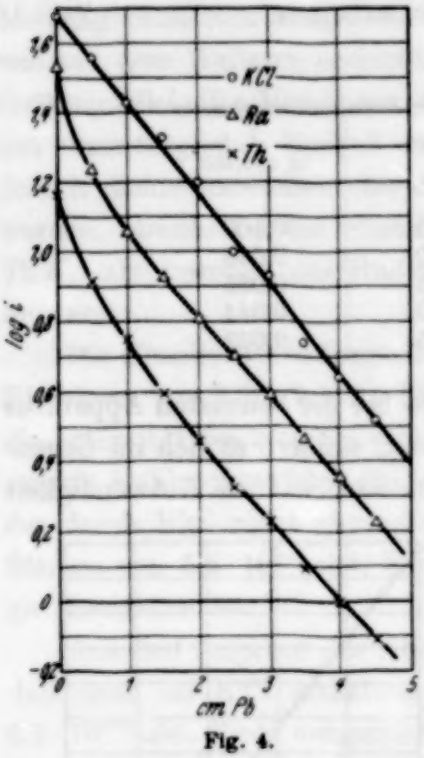


Fig. 4.

Zum Zwecke weiterer Kontrolle wurden noch Messungen mit Thorium vorgenommen, welches diesmal mit vollständig inaktivem Kochsalz vermischt wurde. Es wurden ungefähr 100 kg Na Cl gewählt und mit etwa 1,5 kg ThO_2, welches aus Glühstrümpfen gewonnen wurde, vermischt. Der Gehalt dieses Thoriumoxyds an MsTh konnte auf mindestens 60% geschätzt werden. Die auf diese Weise erlangten Ionisationswerte sind in Kolonne 3 der Tabelle 2 wiedergegeben und auch im Diagramm der Fig. 4 enthalten.

Tabelle 2.

cm Pb	i in mm/sec		cm Pb	i in mm/sec	
	Ra	Th		Ra	Th
0,0	3,36	14,9	2,5	0,506	2,14
0,5	1,74	8,29	3,0	0,388	1,70
1,0	1,16	5,57	3,5	0,297	1,24
1,5	0,850	3,99	4,0	0,227	1,00
2,0	0,652	2,90	4,5	0,170	0,78

Übersichtshalber sind alle Werte des Diagramms in Fig. 4 so umgerechnet, daß alle Anfangswerte der drei Kurven (K, Ra, Th) von derselben Größenordnung sind.

* K. W. F. Kohlrausch, Wien. Ber. **126**, 441, 683, 887, 1917.

Wir sehen, daß die anfangs konvexe logarithmische Kurve infolge des Einflusses der weicheren γ-Strahlen des Th B für stärkere Filter als 2,5 cm Pb in eine Gerade übergeht, welche die Halbwertsschicht von 1,4 cm und $\mu_{Pb} = 0{,}50\,cm^{-1}$ angibt.

Meyer-Schweidler* geben für Th C'' und Blei die Halbwertsschicht von 1,5 cm und $\mu_{Pb} = 0{,}46\,cm^{-1}$ an, das sind Werte, welche mit unseren Ergebnissen immer noch in gutem Einklang stehen. Hierzu sei bemerkt, daß die Angaben von Meyer-Schweidler einer älteren Arbeit von A. Russell und F. Soddy** entnommen sind, welche Autoren nicht mit paralleler Strahlung und wahrscheinlich auch nicht ohne Einfluß der Sekundärstrahlung gearbeitet haben. Dabei erhielten sie bei demselben Versuch, aus welchem für Th C'' der Absorptionskoeffizient von $\mu_{Pb} = 0{,}46\,cm^{-1}$ hervorging, für die γ-Strahlung des Ra C $\mu_{Pb} = 0{,}50\,cm^{-1}$. Wollten wir durch das Verhältnis zwischen dem Kohlrauschschen Absorptionskoeffizienten für die γ-Strahlen des Ra C ($0{,}53\,cm^{-1}$) und dem Koeffizienten von Russell-Soddy ($0{,}50\,cm^{-1}$) den Wert korrigieren, welchen beide Autoren für Th C'' ($0{,}46\,cm^{-1}$) erhalten haben, so würde sich für die γ-Strahlen des Th C'' der Absorptionskoeffizient $\mu_{Pb} = 0{,}49\,cm^{-1}$ ergeben, welcher mit unseren Messungsergebnissen in sehr gutem Einklang steht***.

Es kann also der Koeffizient $\mu_{Pb} = 0{,}58\,cm^{-1}$, welcher bei der angewandten Versuchsanordnung für die γ-Strahlen des Kaliums gefunden wurde, der Parallelstrahlung angereiht werden.

4. Die Intensität und Zusammensetzung der γ-Strahlung des Kaliums. Wenn wir die Anfangsintensität der γ-Strahlung des Kaliums (für Pb = 0 cm) mit dem für den härteren Anteil der γ-Strahlen des Ra C extrapolierten Wert vergleichen, finden wir****, daß das Verhältnis der Kalium-

---

* Meyer-Schweidler, Radioaktivität, 2. Aufl., S. 527.

** A. Russell u. F. Soddy, Phil. Mag. **21**, 130, 1911.

*** In neuester Zeit ist die Arbeit von L. Meitner und H. H. Hupfeld (ZS. f. Phys. **67**, 147, 1931) erschienen. Für die durch 4 cm Pb filtrierten und ein gut definiertes paralleles Bündel bildenden γ-Strahlen des Th C'' wird $\mu_{Pb} = 0{,}472\,cm^{-1}$ angegeben. Da in unserem Falle die Maximaldicke des Filters 4,5 cm Pb betrug und deshalb die weicheren Teile der γ-Strahlung teilweise zur Geltung kommen konnten, kann der gemessene Koeffizient $0{,}50\,cm^{-1}$ auch als parallelen Strahlenbündeln gut entsprechender Wert betrachtet werden.

**** Dabei ist der Umstand vernachlässigt, daß die Absorption der γ-Strahlen des Kaliums im Kalium selbst etwas größer ist, als die Absorption der γ-Strahlen des Ra C, weil vorausgesetzt werden kann, daß sie durch größere Absorption der γ-Strahlen des Kaliums in der Luft der Ionisationskammer und die hierdurch erhöhte Ionisation kompensiert wird.

strahlung zu diesem Anteil gleich $1{,}3 \cdot 10^{-10}$ ist, d. h. 1 g Kalium ist, was seine, durch den Absorptionskoeffizient $\mu_{Pb} = 0{,}58\,cm^{-1}$ definierte Strahlung anbelangt, der Intensität jenes härteren Anteiles der γ-Strahlung des RaC äquivalent, welche durch den Absorptionskoeffizienten $\mu_{Pb} = 0{,}53\,cm^{-1}$ charakterisiert ist und durch eine Menge von $1{,}3 \cdot 10^{-10}$ g Radium emittiert wird. Dies Intensitätsverhältnis entspricht nur der Größenordnung nach den Werten, welche Mühlhoff (l.c.) und Kolhörster* ermittelt haben. Mühlhoff gibt das Verhältnis von $3{,}8 \cdot 10^{-11}$ an; diese Zahl ist jedoch nicht gut definiert, da der Autor einerseits die Absorption der Kaliumstrahlung im Kalium selbst vernachlässigt und andererseits ein Radiumstandard von kleinen Ausmaßen mit einer einen ziemlich großen Raum einnehmenden Kaliumstrahlung vergleicht**.

W. Kolhörster fand für das Verhältnis der γ-Strahlung des Kaliums zu der γ-Strahlung des RaCl den Wert $5 \cdot 10^{-11}$, in seinen Versuchen aber, welche mit viel größeren Mengen von Material vorgenommen wurden, als im gegebenen Falle geschah, kamen wahrscheinlich die härteren Anteile der γ-Strahlung des Kaliums auf Kosten der weicheren zur Geltung, wodurch dann die Eveschе Zahl, auf Grund derer Kolhörster das genannte Verhältnis bestimmt, zuungunsten der γ-Strahlung des Kaliums gegenüber der γ-Strahlung des RaC ausfallen mußte.

Es ist auch die Frage, inwiefern man die Intensitäten zweier verschiedener Strahlungen, von denen jede komplex ist und einen verschiedenen Mittelwert der Wellenlänge hat, vergleichen kann und ob besonders hier die Anwendung der Eveschen Zahl berechtigt ist. Mit Rücksicht auf die schwache Intensität der γ-Strahlung des Kaliums kann übrigens die Übereinstimmung der drei Zahlen als befriedigend betrachtet werden.

Bei Gelegenheit des Zitats der Kolhörsterschen Arbeit sei hier bemerkt, daß der Umstand, daß in unserem Falle beim Kalium bloß eine, scheinbar monochromatische, Strahlung gefunden wurde, den Ergebnissen von Kohlörster durchaus nicht widerspricht. Kolhörster arbeitete mit einer Menge von 14 t Material, welche also 150 mal größer war als die von uns angewandte, was besonders für die Analyse von sehr harter Strahlung außerordentlich günstig ist.

Zu der ermittelten monochromatischen Strahlung von $\gamma_{Pb} = 0{,}58\,cm^{-1}$ kann mit Hilfe der Formel von Klein-Nishina*** die dazugehörige

---

* W. Kolhörster, ZS. f. Geophys. **6**, 841, 1930.
** W. Mühlhoff, l. c. S. 216.
*** O. Klein und Y. Nishina, ZS. f. Phys. **52**, 853, 1928.

Wellenlänge berechnet werden, wenn wir voraussetzen, daß die Abschwächung der γ-Strahlen wesentlich durch den Streuprozeß bedingt ist, was bei einer derart durchdringenden Strahlung berechtigt erscheint.

Aus der Klein-Nishinaschen Gleichung geht für die dem Streukoeffizienten $S_{Pb} = 0{,}58\,cm^{-1}$ entsprechende Wellenlänge $\lambda = 13{,}3\,X$ hervor; dieser γ-Strahlung des Kaliums müßte also eine homogene, primäre β-Strahlung von der Geschwindigkeit $\beta = \frac{v}{c} = 0{,}935$ entsprechen. Aus dem von W. Wilson* abgeleiteten Verhältnis für $\mu_{Al} = f(v)$ (μ_{Al} bedeutet den Absorptionskoeffizient einer homogenen β-Strahlung in Aluminium, v ihre Geschwindigkeit) würde für die zu ermittelnde primäre β-Strahlung des Kaliums der Wert $\mu_{Al} = 5{,}8\,cm^{-1}$ hervorgehen. Dieser Wert ist jedoch bedeutend niedriger als alle, welche bisher für die bekannte β-Strahlung des Kaliums gemessen wurden und von welchen der M. Kubans** ($\mu_{Al} = 16{,}9\,cm^{-1}$) der kleinste ist. Dies würde bedeuten, daß die bisher bekannten β-Strahlen des Kaliums einem weicheren Anteil der γ-Strahlung des Kaliums, deren Anwesenheit aus den Kolhörsterschen Experimenten hervorgeht, nicht jedoch einer Strahlung von $\mu_{Pb} = 0{,}58\,cm^{-1}$ oder weniger, entsprechen. Man kann also der Meinung sein, daß die β-Strahlung des Kaliums komplex ist und daß ihre härteren Anteile uns bisher unbekannt sind.

Am Schlusse dieser Arbeit sei Herrn Ingenieur G. J. Dříza für das uns bereitwilligst zur Verfügung gestellte Kaliumchlorid und Steinsalz, den Herren Dr. V. Matula und K. Kulle aus dem Staatl. radiologischen Institut für die gewissenhafte Ausführung der chemischen Analysen herzlichster Dank gesagt.

Prag, Staatl. radiologisches Institut, April 1931.

* W. Wilson, Proc. Roy. Soc. Londen (A) **82**, 612, 1909.
** M. Kuban, Wien. Ber. **137**, 241, 1928.

Über die Nullpunktsenergie des Hohlraums.

Von G. Rumer in Göttingen.

(Eingegangen am 1. April 1931.)

In einer früheren Note* habe ich gezeigt, daß es möglich ist, die Maxwellschen Gleichungen für einen leeren Raum in einer den Diracschen Gleichungen ähnlichen Form zu schreiben

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial F}{\partial t} + H \cdot F,$$

wo

$$H = c\mu_1 p_1 + c\mu_2 p_2 + c\mu_3 p_3$$

der Energieoperator ist. Dabei sind μ_i vierreihige Matrizen, die den Vertauschungsrelationen $\mu_i\mu_k + \mu_k u_i = 2\delta_{ik}$ genügen, und F die Wellenfunktion, die mit den elektromagnetischen Größen wie folgt zusammenhängt:

$$F_0 = \frac{\partial \varphi_0}{\partial x_0} + \frac{\partial \varphi_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \varphi_2}{\partial x_2} + \frac{\partial \varphi_3}{\partial x_3} = 0.$$

$F_i = \mathfrak{H}_i + i\mathfrak{E}_i$, wo $\mathfrak{H}_i$ und $\mathfrak{E}_i$ die Komponenten der Feldstärken sind. Entwickeln wir nun F nach den Eigenfunktionen F_i des Problems

$$(H - E)F = 0$$

bei entsprechenden Randbedingungen

$$F = \sum b_i F_i,$$
$$F^+ = \sum b_i^+ F_i^+,$$

so erhalten wir für die Energie des Hohlraums

$$\int (\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2)\, dv = \int F^+ F\, dv = \sum_i b_i^+ b_i$$

entsprechend wie man bei Quantelung des Diracschen ψ-Feldes für die Ladung

$$\int (\psi^+ \psi)\, dv = \sum_i a_i^+ a_i$$

erhält. Nun müssen für die a_i entsprechend dem Pauliprinzip Vertauschungsrelationen angenommen werden

$$a_i^+ a_k + a_k a_i^+ = 2\delta_{ik}.$$

* G. Rumer. ZS. f. Phys. 65, 244, 1930.

Für unsere b_i entsprechend der Bosestatistik der Lichtquanten dagegen

$$b_i^+ b_k - b_k b_i^+ = \delta_{ik}.$$

Da ein Oszillator mit der Hamiltonfunktion $b_i^+ b_i$ keine Nullpunktsenergie besitzt, so wird bei der vorgeschlagenen Quantelung die Nullpunktsenergie beim Hohlraum im Sinne einer von Jordan und Pauli* ausgesprochenen Vermutung vermieden.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

* P. Jordan und W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **47**, 154, 1928

Die spezifische Wärme von quasi-freien Elektronen.

Von **E. C. G. Stueckelberg** und **Philip M. Morse***,
zurzeit in München, Institut für theoretische Physik.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 30. März 1931.)

Sind die Metallelektronen nicht frei, d. h. ist das Energiekontinuum der erlaubten Zustände durch Gebiete unerlaubter Zustände unterteilt, so erhält man Abweichungen vom Sommerfeldschen Ausdruck für die spezifische Wärme. In einem (mit „aufgefüllt" bezeichneten) Falle steigt die spezifische Wärme nicht linear, sondern nur exponentiell mit der Temperatur an.

In seiner grundlegenden Arbeit über die Elektronentheorie der Metalle berechnet Sommerfeld** auch den Anteil der freien Elektronen an der spezifischen Wärme. Er findet, daß dieser Anteil bei niedrigen Temperaturen proportional der absoluten Temperatur und vielmal kleiner als der nach der klassischen Statistik berechnete Wert ist. Bloch, Peierls u. a.*** haben aber gezeigt, daß die bei Sommerfeld vernachlässigte Einwirkung der Metallionen für eine vollständige Theorie wesentlich ist. Man findet dann, daß nur gewisse kontinuierliche Energiebereiche erlaubt sind, die durch unerlaubte Gebiete voneinander getrennt sind. Man kann die Elektronen unter diesen Umständen als quasifrei bezeichnen.

Im folgenden soll die spezifische Wärme der quasifreien Elektronen berechnet werden. Es wird sich zeigen, daß ihr Unterschied gegenüber freien Elektronen außer in speziellen Fällen gering ist. Die Energie eines Elektrons in einem kubischen, tetragonalen oder orthorhombischen Kristallgitter kann in drei Komponenten zerlegt werden: $E = E_x + E_y + E_z$. Diese können als Quadrate von Vektorkomponenten aufgefaßt werden, die, im Falle der Vernachlässigung der Einwirkung der Gitterionen, proportional zu den kartesischen Impulskomponenten werden. Fassen wir dann $\sqrt{E}$ als Radiusvektor mit den Komponenten $p = \sqrt{E_x}$, $q = \sqrt{E_y}$ und $r = \sqrt{E_z}$ auf, so entspricht jedem Punkte im pqr-Raume ein Zustand mit einer bestimmten Energie und Energieverteilung auf die drei Koordinatenrichtungen. Für freie Elektronen ist im unendlich großen Kristall jeder

---

* U. S. National Research Fellows.

** A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928.

*** F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1928; R. Peierls, Ann. d. Phys. **4**, 121, 1930; P. M. Morse, Phys. Rev. **35**, 1310, 1930; R. de L. Kronig u. G. W. Penney, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 499, 1931.

Punkt ein erlaubter Zustand. Im Falle quasifreier Elektronen hingegen haben wir „leere" Raumteile, zu deren Punkten kein erlaubter Zustand gehört. Diese Gebiete werden von je zwei parallelen Ebenen begrenzt, die im reziproken Gitter mit möglichen kristallographischen Flächen parallel sein müssen. Der Abstand zweier solcher Ebenen (die Spaltdicke) ist um so kleiner, je höher die kristallographischen Indizes des Spaltes sind. Es existieren aber keine Gebiete, die dem Nullpunkte näher liegen als die 1 0 0-, 0 1 0- und 0 0 1-Spalten, deren mittlere Abstände vom Nullpunkte $\frac{h}{d_x\sqrt{8\mu}}$, $\frac{h}{d_y\sqrt{8\mu}}$ und $\frac{h}{d_z\sqrt{8\mu}}$ sind. d_x, d_y und d_z sind die Kantenlängen des Elementarparallelepipedes und μ ist die Elektronenmasse. Diese ersten Spalten sind um vieles weiter als alle anderen. Eine ausführliche Diskussion der so gebildeten Gebiete mit sehr schönen Figuren gibt Brillouin*.

Der eine der Verfasser** konnte die von Davisson und Germer*** beobachteten Reflexionen von Elektronenstrahlen an Nickel quantitativ wiedergeben, wenn er die drei ersten Ebenenpaare (Begrenzungen der 100- usw. Spalten) in Abständen vom Nullpunkt von 0,70 und 1,30 Einheiten $\frac{h}{d\sqrt{8\mu}}$ die Koordinatenachsen schneiden ließ. Dann kommen die 200-, 020- und 002-Spalten mit mittleren Abständen vom Nullpunkte gleich $2\frac{h}{d_x\sqrt{8\mu}}$, $2\frac{h}{d_y\sqrt{8\mu}}$ und $2\frac{h}{d_z\sqrt{8\mu}}$, und entsprechend ihre höheren Vielfachen (300 usw.). Die 110-, 101- und 011-Spalten treten nicht auf, da sie dem Nullpunkte des Koordinatensystems näher lagen als die 100 usw. Spalten. Hingegen treten die 220-, 202- und 022-Spalten und ihre höheren Vielfachen (330 usw.) auf. In Fig. 1 ist der Impulsraum pqr mit den ersten Spalten gezeichnet. Wenn die Spitze des Radiusvektors $\sqrt{E}$ innerhalb eines der „vollen" Körper zu liegen kommt, haben wir einen erlaubten Zustand. Fällt sie aber in einen „leeren" Teil, so ist dieser Zustand nicht möglich. Für unsere Betrachtungen brauchen wir nur den einen in Fig. 1 gezeichneten Oktanten. Es sind natürlich nur die ersten, teilweise durch Spalten noch weiter unterteilten Würfel eingetragen. Die weitere Konstruktion des pqr-Raumes ist an Hand der Zeichnung leicht vorzustellen.

---

* L. Brillouin, Journ. de phys. et le Radium (7) **1**, 377, 1930.
** P. M. Morse, Phys. Rev. **35**, 1310, 1930.
*** C. J. Davisson u. L. H. Germer, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 622, 1928.

Die Anzahl von Zuständen per Volumeneinheit des Kristalls im Volumenelement $dp \cdot dq \cdot dr$ des Impulsraumes ist Null, wenn das Volumenelement in einer Spalte liegt und

$$dQ = \frac{8}{d_x d_y d_z} \cdot dk_x\, dk_y\, dk_z, \tag{1}$$

wenn es innerhalb eines vollen Körpers ist. Die k_x, k_y und k_z sind die gleichen Quantenzahlen, wie in der Arbeit von Morse*. Sie sind durch

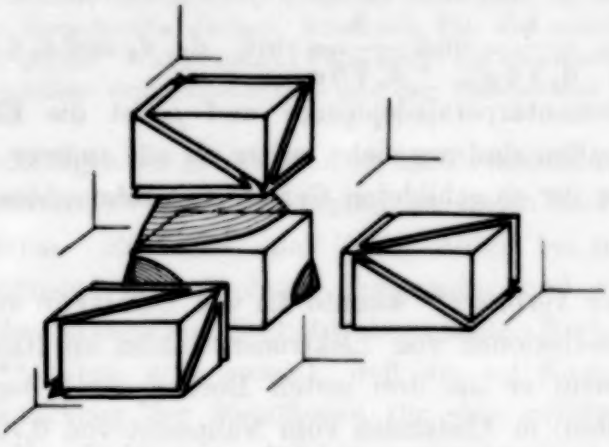


Fig. 1.
Die erlaubten Zustände („volle" Blöcke) und die unerlaubten Zustände („leere" Spalten) im „Impulsraum p, q, r".

die ebenfalls dort definierten Funktionen $f(k)$ mit den Größen p, q und r verbunden:

$$\left.\begin{aligned} p^2 &= \frac{h^2}{2\mu d_x^2}\left(k_x^2 + f(k_x) - f(0)\right), \\ q^2 &= \frac{h^2}{2\mu d_y^2}\left(k_x^2 + f(k_y) - f(0)\right), \\ p^2 &= \frac{h^2}{2\mu d_z^2}\left(k_z^2 + f(k_z) - f(0)\right). \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Die Beziehung zwischen p und k_x ist in Fig. 2 gezeichnet. Die Darstellung (2) und Fig. 2 ist natürlich nur möglich, wenn die Wellengleichung separierbar ist.

In diesem Falle treten nur die zu den Koordinatenebenen parallelen Spalten auf, da die Funktionen $f(k_x)$ usw. nur für $k_x = n/2$ unstetig werden. (Im nicht separierbaren Falle müßte E außer den $f(k)$- noch Funktionen $f(k_x, k_y, k_z)$ enthalten, deren Unstetigkeitsstellen die übrigen Spalten ergeben würden.)

* P. M. Morse, Phys. Rev. **35**, 1310, 1930.

Da wir wissen, daß die ersten (100 usw.) Spalten bei weitem die weitesten sind, beschränken wir uns im folgenden auf den separierbaren Fall. Aus Fig. 2 sieht man, daß der Zusammenhang zwischen p und k_x, q und k_y, r und k_z mit guter Annäherung innerhalb jedes erlaubten Gebietes durch eine Gerade wiedergegeben werden kann. So ist die mittlere Neigung im ersten Gebiet (siehe Fig. 2)

$$\frac{d\,k_x}{d\,p} = \xi_1 = \frac{\sqrt{2\,\mu}\cdot d_x}{2\,\alpha_x\,h}$$

usw. Die $\alpha, \beta, \ldots$ ergeben sich aus dem Verlauf des Potentials (siehe Morse, l. c.). Innerhalb des Parallelepipedes l, m, n (für das erste Parallelepiped ist $l = m = n = 1$) wird Gleichung (1) zu

$$dQ = \frac{8}{d_x\,d_y\,d_z}\cdot \xi_l\,\eta_m\,\zeta_n \cdot dp\,dq\,dr. \quad (3)$$

$\frac{8\,y\,\eta\,\zeta}{d_x\,d_y\,d_z}$ hat den Charakter einer Raumladungsdichte und wird für große Energien (= große Ordnungen $l\,m\,n$ der Parallelepipede und daher kleine Spaltdicken) zu $8\cdot(2\,\mu)^{3/2}\cdot h^{-3}$. Die Anzahl von Zuständen mit Energien zwischen E und $E+dE$ ist somit gleich der Gesamtladung einer Achtelskugelschale mit Radius $\sqrt{E}$ und Dicke $d\sqrt{E}$. Für verschwindende Spaltdicken und daher konstante Dichte $8\cdot(2\,\mu)^{3/2}\cdot h^{-3}$ wird diese Anzahl

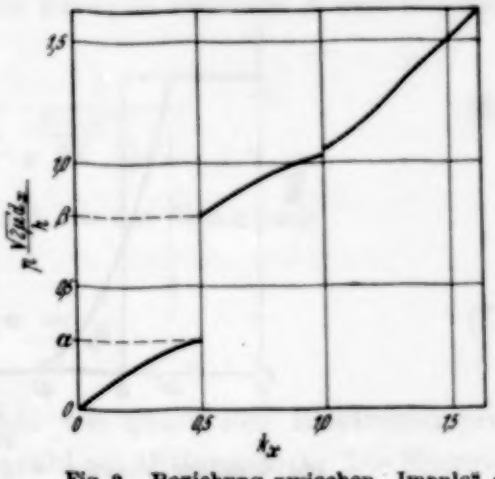


Fig. 2. Beziehung zwischen „Impuls" p und Quantenzahl k_x.

$$dQ_E = \frac{2\,\pi\,(2\,\mu)^{3/2}}{h^3}\cdot\sqrt{E}\cdot dE$$

dieselbe wie für freie Elektronen. Im Falle quasifreier Elektronen, d. h. endlicher Spaltdicke, muß man jeden Teil der Kugelschale mit der ihr zukommenden Dichte multiplizieren. Bedeutet $\Phi(E)$ das Verhältnis der wirklichen Ladung der Achtelskugelschale zu der Ladung, welche sie im Falle konstanter Dichte $8\cdot(2\,\mu)^{3/2}\cdot h^{-3}$ hat, so ist

$$dQ_E = \frac{2\,\pi\,(2\,\mu)^{3/2}}{h^3}\cdot\Phi(E)\cdot\sqrt{E}\cdot dE. \quad (4)$$

Für kleine E liegt die ganze Achtelsschale innerhalb des ersten Blockes und Φ wird daher gleich $1/8\,\alpha_x\,\alpha_y\,\alpha_z > 1$. Wenn der Radius $\sqrt{E}$ größer als der kleinste der Werte

$$\frac{h^2}{2\mu}\left(\frac{\alpha_x^2}{d_x^2}, \frac{\alpha_y^2}{d_y^2}, \frac{\alpha_z^2}{d_z^2}\right)$$

wird, nimmt Φ stark ab. Sind die drei d nicht stark voneinander verschieden und hat die erste Spalte ungefähr die oben gefundene Breite, so fällt Φ bis auf Null ab. Wenn die Kugel in die nächsten Blöcke eintritt, so wächst Φ wieder rasch an und nähert sich, da die höheren Spalten klein sind, schnell dem Werte 1. Für ein kubisches Gitter haben wir $\Phi(E)$ berechnet und in Fig. 3 gezeichnet ($d_x = d_y = d_z$; $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = \alpha$ usw.).

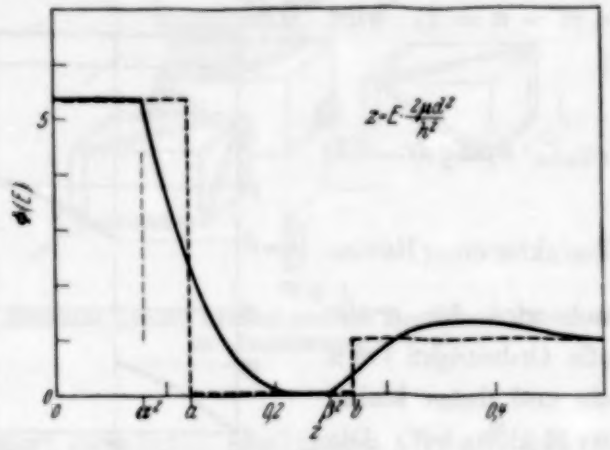


Fig. 3.
Die wirkliche Funktion $\Phi(E)$ eines kubischen Kristallgitters und die angenäherte (gestrichelte) Funktion $\Phi(E)$, für $\alpha = 0{,}30$.

Da der Abfall auf Null und der Anstieg auf 1 sehr steil sind, können wir sicher Φ durch folgende diskontinuierliche Funktion ersetzen (gestrichelte Kurve in Fig. 3):

$$\left.\begin{aligned} \Phi &= \frac{1}{8\,\alpha^3} \text{ für } 0 < E < \left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2\alpha^2}{2\mu d^2}, \\ \Phi &= 0 \text{ für } \left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2\alpha^2}{2\mu d^2} < E < b\,\frac{h^2}{2\mu d^2}, \\ \Phi &= 1 \text{ für } b\,\frac{h^2}{2\mu d^2} < E < \infty. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Die erste Grenze in der Gleichung (5) ist so gewählt, daß die Anzahl von Zuständen zwischen $E = 0$ und der ersten Nullstelle des angenäherten Φ gleich ist der Anzahl von Zuständen im innersten Block. Die Ausrechnung des Integrals $\int dQ_E$ von Null zur ersten Nullstelle mit dem richtigen Φ

ergibt $1/d_x d_y d_z$; d. h. die Anzahl von erlaubten Zuständen per Kubikzentimeter Kristall im innersten Block ist gleich der Anzahl von Gitterelementen pro Kubikzentimeter Kristall. Der Elektronenspin veranlaßt uns, diese Zahl mit $\lambda = 2$ zu multiplizieren. Für ein einfaches kubisches Gitter ist das Gitterelement ein Ion. Ist sein Grundzustand ein durch den Spin zweifach entarteter $1s$-Term, so gehen sicher die λ/d^3-Zustände der getrennten Ionen in das Zustandskontinuum der λ/d^3-Zustände des innersten Würfels über. (Für eine kompliziertere Gitterstruktur oder für höher entartete Grundterme der Ionen hat λ vielleicht einen anderen Wert als 2.) Wir ersetzen daher dQ_E durch $\lambda\, dQ_E$. Der Parameter b in der oberen Grenze ist in ähnlicher Weise bestimmt.

Die Elektronen gehorchen der Fermischen Statistik. Die Anzahl dn_E der Elektronen pro Kubikzentimeter, die Energien zwischen E und $E+dE$ besitzen, ist

$$dn_E = \lambda \cdot dQ_E \cdot \frac{1}{e^{\frac{E-W}{kT}} + 1} \cdot \tag{6}$$

Die Größe W ist unabhängig von E und aus der Bedingung

$$\int_{E=0}^{E=\infty} dn_E = n = \frac{v}{d^3} \tag{7}$$

zu bestimmen. Dabei ist n die Anzahl von quasifreien Elektronen pro Kubikzentimeter Kristall und v ihre Anzahl pro Gittereinheit. Die Energie pro Kubikzentimeter Kristall ist entsprechend

$$E = \int_{E=0}^{E=\infty} E\, dn_E. \tag{8}$$

Wir setzen $d_x \cdot d_y \cdot d_z = d^3$ und messen alle Energiegrößen in Einheiten $h^2/2\,\mu d^2$, d.h. wir setzen

$$z = \frac{2\mu d^2}{h^2} E; \quad w = \frac{2\mu d^2}{h^2} W; \quad \tau = \frac{2\mu d^2}{h^2} kT.$$

Dann erhalten wir aus Gleichung (7) die folgende Bestimmungsgleichung für w:

$$v = 2\pi\lambda \int_0^\infty \frac{\Phi(z)\, z^{1/2}\, dz}{e^{\frac{z-w}{\tau}} + 1} = \frac{\pi\lambda}{4\alpha^3} \int_0^a \frac{z^{1/2}\, dz}{e^{\frac{z-w}{\tau}} + 1} + 2\pi\lambda \int_b^\infty \frac{z^{1/2}\, dz}{e^{\frac{z-w}{\tau}} + 1} \cdot \tag{9}$$

Dabei sind die Grenzen

$$a = \alpha^2 \left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3}; \quad b \geqq a.$$

Analog $\nu = n \cdot d^3$, der „Anzahl Elektronen pro Gittereinheit", messen wir die Energie ε als $E \cdot d^3$, d. h. als „Energie pro Gittereinheit". Rechnen wir sie wieder in denselben Einheiten wie die anderen Energieausdrücke, d. h. setzen wir

$$E = \frac{2\mu d^2}{h^2} \cdot E d^3,$$

so werden die Formeln für die spezifische Wärme besonders übersichtlich. In diesen Einheiten wird Gleichung (8) zu:

$$\varepsilon = 2\pi\lambda \int_0^\infty \frac{\Phi(z)\, z^{3/2}\, dz}{e^{\frac{z-w}{\tau}} + 1} = \frac{\pi\lambda}{4\alpha^3} \int_0^a \frac{z^{3/2}\, dz}{e^{\frac{z-w}{\tau}} + 1} + 2\pi\lambda \int_b^\infty \frac{z^{3/2}\, dz}{e^{\frac{z-w}{\tau}} + 1}. \quad (10)$$

Die Auswertung der Integrale

$$\int \frac{z^p\, dz}{e^{\frac{z-w}{\tau}} + 1}$$

hat Sommerfeld* für die Grenzen 0 bis ∞ durchgeführt. Wir müssen uns noch mit dem Falle endlicher Grenzen befassen. Für a, b schreiben wir u, wenn $u < w$, v wenn $v > w$ ist. w, u und v sind alles Größen der Ordnung 1, τ hingegen ist auch bei hohen Temperaturen $< 10^{-2}$, so daß man, außer wenn $w - u$ bzw. $v - w \ll 1$ ist, den Nenner des Integranden entwickeln kann. Dann erhält man, wenn man nach dem zweiten Gliede abbricht:

$$\int_0^{u<w} \frac{z^p\, dz}{e^{\frac{z-w}{\tau}} + 1} \simeq \int_0^u z^p\, dz - \tau u^p e^{-\frac{w-u}{\tau}} \int_0^{u/\tau} \left(1 - \frac{\tau y}{u}\right)^p e^{-y}\, dy.$$

In dem Bereiche, wo e^{-y} große Werte hat, ist $\frac{\tau y}{u}$ sehr klein gegen 1, so daß man die Klammer auch im Falle unganzzahliger p entwickeln und nur die ersten Glieder benutzen kann. Entsprechend der Vernachlässigung

* A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928.

von $e^{-2\frac{w-u}{\tau}}$ gegen $e^{-\frac{w-u}{\tau}}$ lassen wir auch $e^{-\frac{w}{\tau}}$ gegen $e^{-\frac{w-u}{\tau}}$ fort. So erhalten wir

$$\int_0^{u<w} \frac{z^p\,dz}{e^{\frac{z-w}{\tau}}+1} \simeq \frac{u^{p+1}}{p+1} - e^{-\frac{w-u}{\tau}}\,\tau\cdot u^p\left(1-p\frac{\tau}{u}\right). \tag{11}$$

In entsprechender Weise bilden wir

$$\int_{v>w}^{\infty} \frac{z^p\,dz}{e^{\frac{z-w}{\tau}}+1} \simeq \tau v^p\cdot e^{-\frac{v-w}{\tau}} \int_{v/\tau}^{\infty} \left(1+\frac{\tau y}{v}\right)^p e^{-y}\,dy$$

und erhalten

$$\int_{v>w}^{\infty} \frac{z^p\,dz}{e^{\frac{z-w}{\tau}}+1} \simeq e^{-\frac{v-w}{\tau}}\cdot\tau v^p\left(1+p\frac{\tau}{v}\right). \tag{12}$$

Schreiben wir noch den Sommerfeldschen Näherungsausdruck

$$\int_0^{\infty} \frac{z^p\,dz}{e^{\frac{z-w}{\tau}}+1} \simeq \frac{w^{p+1}}{p+1} + \frac{p\pi^2}{6}\tau^2 w^{p-1} \tag{13}$$

dazu, so sind durch Differenzbildung die Integrale von 0 bis u oder v, und von u oder v bis ∞ bekannt.

Wir wollen zuerst annehmen, w liege zwischen a und b. Dann erhält man durch Anwenden von (11) bis (13) auf Gleichung (9):

$$\nu = \lambda\left\{1-e^{-\frac{w-a}{\tau}}\cdot\frac{3}{2}\frac{\tau}{a}\left(1-\frac{1}{2}\frac{\tau}{a}\right)+e^{-\frac{b-w}{\tau}}\cdot 2\pi\tau b^{1/2}\left(1+\frac{1}{2}\frac{\tau}{z}\right)\right\}.$$

Man sieht, daß für $\nu=\lambda$ die Annahme $a<w<b$ richtig ist, da man dann durch Logarithmieren der vorigen Gleichung erhält:

$$w = \frac{a+b}{2} + \frac{\tau}{2}\ln\frac{3}{4\pi a b^{1/2}} - \frac{\tau^2}{4}\cdot\frac{a+b}{ab}. \tag{14}$$

$\nu=\lambda$ bedeutet, daß wir gerade so viel quasifreie Elektronen pro Kubikzentimeter haben, als Zustände im innersten Block (vgl. S. 671) sind. Für $T=0$ sind daher alle Zustände mit $z<a$ aufgefüllt. Wir bezeichnen diesen Fall als abgeschlossen.

In entsprechender Weise erhält man aus Gleichung (10):

$$\varepsilon = \frac{3\lambda}{5} a - e^{-\frac{w-a}{\tau}} \cdot \frac{3\lambda}{2} \tau \left(1 - \frac{3}{2} \cdot \frac{\tau}{a}\right) + e^{-\frac{b-w}{\tau}} \cdot 2\pi\lambda b^{3/2} \cdot \tau \left(1 + \frac{3}{2} \frac{\tau}{b}\right). \quad (15)$$

Wir bestimmen jetzt die spezifische Wärme in diesen Einheiten (d. h. die Energiezunahme pro Grad und pro Gittereinheit dividiert durch die Boltzmannsche Konstante k). Für ein *ideales Gas* mit ν Elektronen pro Gittereinheit wird natürlich

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} = \frac{3}{2}\nu; \quad \varepsilon_{(T=0)} = \varepsilon_0 = 0. \quad (16)$$

Für ein *entartetes Gas freier* ($b - a = 0$) Elektronen erhält man nach Sommerfeld in erster Näherung:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\varepsilon}{d\tau} &= C_v \cdot \tau; \quad C_v = \frac{\pi^2\lambda}{2}\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{2/3}\left(\frac{\nu}{\lambda}\right)^{1/3}, \\ \varepsilon_0 &= \frac{3}{5}\nu w_0; \quad w_0 = \left(\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{\nu}{\lambda}\right)^{2/3}. \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

Für den *abgeschlossenen Fall quasifreier* Elektronen (d. h. $\nu = \lambda$ Elektronen pro λfach entartete Gittereinheit) erhält man aus (14) und (15):

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\varepsilon}{d\tau} &= \left(\frac{A_1}{\tau} + B_1\right) \cdot e^{-\frac{b-a}{2\tau}}, \\ A_1 &= \sqrt{\frac{3\pi b^{1/2}}{4a}} \cdot \lambda \cdot (b-a)^2, \\ B_1 &= \sqrt{\frac{3\pi b^{1/2}}{4a}} \{2\lambda \cdot (b-a)^2 + 3\lambda(b-a)\}, \\ \varepsilon_0 &= \frac{3}{5}\lambda a; \quad w_0 = \frac{a+b}{2}. \end{aligned}\right\} \quad (18)$$

In Fig. 4 sind die spezifischen Wärmen für $\nu = \lambda$ und für verschiedene $b - a$ mit den Sommerfeldschen Werten verglichen. Man sieht, daß die spezifische Wärme im abgeschlossenen Falle auch bei sehr geringer Spaltbreite $b - a$ viel kleiner ist, als die spezifische Wärme freier Elektronen.

Die Fälle $\nu \lessgtr \lambda$ entsprechen den Fällen $w < a$ und $w > b$. Der Fall $\nu > \lambda$ braucht nicht für sich betrachtet zu werden, da er dieselben Eigenschaften wie $\nu < \lambda$ haben muß: Wir zerlegen die ν Elektronen pro Gittereinheit in λ, welche im innersten Kubus liegen, d. h. $z < a$ haben, und in $\nu - \lambda$, welche praktisch im nächsten Bereiche $b < z < c$ (wenn c eine weitere Nullstelle von Φ bedeuten soll) unterkommen müssen. Der Beitrag der λ Elektronen zur spezifischen Wärme wird noch geringer als Aus-

druck (18) sein, da die nächstliegenden Energiegebiete $z > b$ bereits besetzt sind. Die $\nu - \lambda$ Elektronen aber werden sich wie $\nu' < \lambda'$ Elektronen verhalten, wenn sie nicht den Bereich $b < z < c$ vollständig ausfüllen. Wenn sie den Bereich ausfüllen, haben wir wieder einen abgeschlossenen Fall, und die spezifische Wärme folgt wieder Gleichung (18).

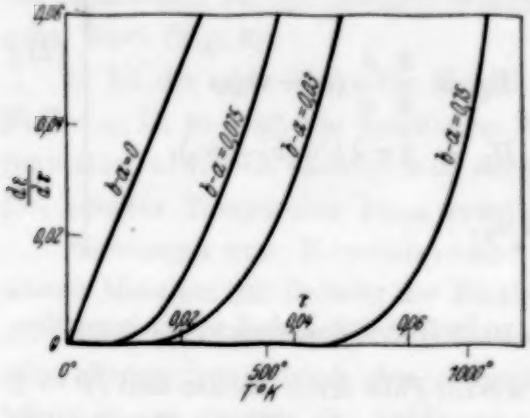


Fig. 4.

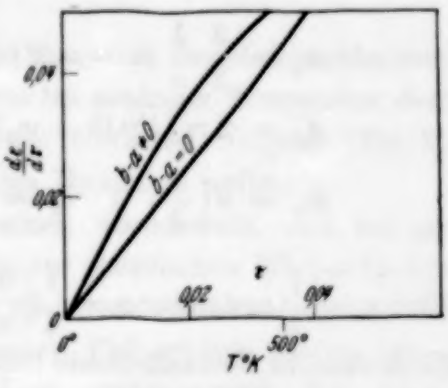


Fig. 5.

Fig. 4. Vergleich der spezifischen Wärmen von freien Elektronen ($b - a = 0$) mit dem „abgeschlossenen" Falle quasifreier Elektronen für verschiedene Dicken $b - a$ des unerlaubten Gebietes ($d = 3{,}5$ Å; $\lambda = 2$).

Fig. 5. Vergleich der spezifischen Wärmen freier Elektronen ($b - a = 0$; $a = 0{,}5$) mit dem „nicht abgeschlossenen" Falle quasifreier Elektronen, für $\nu/\lambda = 0{,}95$ und $a = 0{,}4$ ($d = 3{,}5$ Å; $\lambda = 2$).

Wir brauchen daher nur den Fall $w < a$, d. h. $\nu < \lambda$ zu berechnen. Dieser Fall kann als „*nicht abgeschlossen*" bezeichnet werden. Gleichung (9) gibt dann:

$$\nu = \lambda \left\{ \frac{w^{3/2}}{a^{3/2}} + \frac{\pi^2}{8} \frac{\tau^2}{a^{3/2} w^{1/2}} - e^{-\frac{a-w}{\tau}} \cdot \frac{3\tau^2}{2a} \cdot \left(1 + \frac{\tau}{2a}\right) + e^{-\frac{b-w}{\tau}} 2\pi b^{1/2} \tau \left(1 + \frac{\tau}{2b}\right) \right\}.$$

Daraus erhält man für $\tau = 0$: $w_0 = a \left(\frac{\nu}{\lambda}\right)^{2/3}$ und für $\tau > 0$:

$$w \cong w_0 \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12 w_0} \tau^2 + e^{-\frac{a-w_0}{\tau}} \frac{a^{1/2}}{w^{3/2}} \cdot \tau \left(1 + \frac{\tau}{2a}\right) - e^{-\frac{b-w}{\tau}} \frac{4\pi a^{3/2} b^{1/2}}{w_0^{3/2}} \tau \left(1 + \frac{\tau}{2b}\right) \right\}.$$

Entsprechend wird Gleichung (10) in diesem Falle zu:

$$\varepsilon \cong \frac{3}{2} \frac{\lambda}{a^{3/2}} \left\{ \frac{2}{5} w^{5/2} + \frac{\pi^2}{4} w_0^{1/2} \cdot \tau^2 - e^{-\frac{a-w_0}{\tau}} \cdot a^{3/2} \tau \left(1 + \frac{3}{2} \frac{\tau}{a}\right) \right\} + 2\pi\lambda b^{3/2} \tau \left(1 + \frac{3}{2} \frac{\tau}{b}\right). \quad (20)$$

Aus (19) und (20) rechnet sich dann die spezifische Wärme zu:

$$\left.\begin{aligned}
&\left(\frac{d\varepsilon}{d\tau}\right)_2 \simeq C_2\tau - \left(\frac{A_2}{\tau}+B_2\right)e^{-\frac{a-w_0}{\tau}} + \left(\frac{A_2'}{\tau}+B_2'\right)e^{-\frac{b-w_0}{\tau}},\\
&C_2 = \frac{\pi^2\lambda}{2a}\left(\frac{\nu}{\lambda}\right)^{1/3},\\
&A_2 = \frac{3}{2}\frac{\lambda}{a}(a-w_0)^2; \qquad B_2 = \frac{3}{2}\frac{\lambda}{a}(a-w_0),\\
&A_2' = 2\pi\lambda b^{1/2}(b-w_0)^2; \quad B_2' = 2\pi\lambda b^{1/2}(b-w_0),\\
&w_0 = a\left(\frac{\nu}{\lambda}\right)^{2/3}; \quad \varepsilon_0 = \frac{3}{5}\nu w_0.
\end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Wird $\alpha = \frac{1}{2}$ und daher $a = \frac{1}{4}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3}$, so bedeutet das, daß wir im innersten Block dieselbe Zustandsdichte haben, wie im Falle freier Elektronen ($\Phi = 1$ für $0 < z < a$). Dann wird auch $C_2 = C_e$ in Gleichung (17). Der Einfluß der exponentiellen Terme ist auch bei einer „Auffüllung" von 95% (d. h. $\nu/\lambda = 0{,}95$), noch sehr gering, verglichen mit dem linearen Anteil (siehe Fig. 5). Wird $a = b$, so verschwinden alle, auch die höheren hier nicht angeschriebenen Terme der Gleichung (21) und man gelangt zum Sommerfeldschen Falle.

Der nicht abgeschlossene Fall wurde auch von Bloch berücksichtigt*. Er fand, daß unter bestimmten Umständen die spezifische Wärme ein Maximum zeigen muß. Man sieht auch aus unserer Fig. 5 und Gleichung (21), daß bei sehr großem $b - a$ die Kurve der spezifischen Wärme schließlich mit steigender Temperatur abfällt. Bei noch höherer Temperatur steigt sie aber wieder ähnlich Fig. 4 bzw. Gleichung (18) an. Die Höhe des Maximums muß aber kleiner sein, als der Wert der linearen spezifischen Wärme bei der entsprechenden Temperatur. Bloch versuchte die von Simon** gefundenen Maxima durch die quasifreien Elektronen zu erklären. Diese Erklärung scheint uns aber unrichtig, da es sich bei Simon um Maxima der Größenordnung 1 handelt (in unseren Einheiten), während die durch Elektronen hervorgerufenen Maxima von der Größenordnung 10^{-2} sind. Ferner verlangt das Auftreten des Maximums ein ν/λ von ungefähr 0,98, ein Wert, der uns angesichts der Bedeutung von ν und λ höchst unwahrscheinlich vorkommt.

---

* F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1928.
** F. Simon, Berl. Ber. 1926, S. 477.

Zusammenfassend ergeben also die vorliegenden Rechnungen folgende Resultate:

1. Füllen die quasifreien Elektronen für $T = 0$ den ersten Block aus (*abgeschlossener Fall* $\nu = \lambda$) und hat die Funktion Φ eine Nullstelle, wenn die Kugel (Fig. 1) aus dem ersten Block heraustritt, so ist der Beitrag der Elektronen zur spezifischen Wärme viel geringer als der Sommerfeldsche Wert (Fig. 4).

2. Ist der erste Block für $T = 0$ nicht ausgefüllt (*nicht abgeschlossener Fall* $\nu < \lambda$), so folgt die spezifische Wärme bei niedriger Temperatur dem Sommerfeldschen Gesetz mit einer etwas stärkeren Neigung (Fig. 5). Bei höherer Temperatur kann eventuell ein Maximum auftreten.

Messungen von Mendelssohn* scheinen anzudeuten, daß bei gewissen Metallen der Beitrag der Elektronen zur spezifischen Wärme kleiner sein muß, als nach der Theorie der freien Elektronen zu erwarten ist. Ob diese Erscheinung durch den abgeschlossenen Fall erklärt werden kann, hängt davon ab, wie die Größen ν und λ zu verstehen sind. Es scheint uns wahrscheinlich, daß λ wegen des Spins immer eine gerade Zahl sein muß, vielleicht sogar durchweg gleich 2 ist. Kleinere spezifische Wärmen als Gleichung (17) können daher dann auftreten, wenn ν auch eine gerade Zahl ist. Die Messungen von Mendelssohn sind noch im Gange, doch ist das Fehlen des linearen Gliedes bei Kupfer sicher erwiesen. Wir erwarten aber gerade bei Kupfer wegen seiner unganzzahligen Elektronenzahl in der äußersten Atomschale einen linearen Anstieg.

Um genaue Voraussagen über die Bedeutung des abgeschlossenen Falles quasifreier Elektronen im Kristall machen zu können und damit über den Verlauf der spezifischen Wärme, müßte der Übergang eines bestimmten Bahnniveaus des einzelnen Atoms in eines der Kontinua des Kristalls genau bekannt sein. Die vorliegenden Rechnungen können daher nur zeigen, daß Elektronenanordnungen im Metall denkbar sind, die keinen Beitrag zur spezifischen Wärme liefern.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele fördernde Diskussionen möchten wir an dieser Stelle Herrn Geheimrat Prof. Sommerfeld unseren Dank aussprechen.

München, Institut für theoretische Physik, März 1931.

* K. Mendelssohn, Diss. Berlin 1930.

Über Quarz-Doppelmonochromatoren.

Von **Carl Leiss** in Berlin-Steglitz.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 13. April 1931.)

Diejenigen Quarz-Doppelmonochromatoren, bei denen als Objektive einfache Linsen (Chromate) benutzt werden und deren Fokussierung gleichzeitig oder automatisch mit der Drehung der Dispersionssysteme erfolgt, sind noch mit kleinen konstruktiven Mängeln behaftet, die sich bisher schwer beseitigen ließen. — Nach Besprechung der diesen Instrumenten noch anhaftenden Fehlerquellen soll gezeigt werden, wie es möglich ist, jene Mängel oder Unvollkommenheiten zu beheben.

Bei allen Quarzmonochromatoren pflegt man einfache Quarzlinsen (Chromate) anzuwenden, die der jeweiligen Wellenlänge des betreffenden Gebietes entsprechend fokussiert werden, weil ja die Brennweite der Linsen für die verschiedenen Spektralgebiete eine sehr verschiedene ist. So z. B. schwankt die Brennweite einer Linse von $f = 160$ mm für Na-Licht im Gebiet von 0,2 bis 4 μ zwischen 133,76 bis 186,88 mm. Wir haben also innerhalb dieses Gebietes eine Differenz von 53,12 mm, um welches jedes der Objektive in diesem Gebiet (0,2 bis 4 μ) verschoben werden muß.

Verbindet man nun den Drehmechanismus für das Dispersionssystem mit dem Bewegungsmechanismus für die Objektive derart, daß sich die Objektive gewissermaßen automatisch für die Bildweite einstellen, die der Einstellung des Dispersionssystems entspricht, dann treten in der Fokussierung gewisse Differenzen auf. Die Differenzen hat man bisher bei allen derartigen Mechanismen entweder übersehen oder vernachlässigt. Man kann es ja ohne weiteres mechanisch erreichen, daß z. B. bei einer Dispersion von 0,2000 bis 3,75 μ, die z. B. acht Schraubenumdrehungen zu je 2^0 an der Teiltrommel für die Prismendrehung nötig macht, sich die Objektive um 49,52 mm fortbewegen. Bei je einer Schraubenumdrehung hätten wir also eine durchschnittliche Fortbewegung der Objektive von $49{,}52 : 8 = 6{,}19$ mm. Die Differenzen oder Fehler bei den Einzelumdrehungen an der Dispersionsschraube in Verbindung mit der gleichzeitigen Fortbewegung der Objektive haben ihren Grund in der verschiedenen Dispersion des Quarzes in den verschiedenen Gebieten. Nachstehende Tabelle zeigt, wie verschieden die tatsächliche Fortbewegung der Objektive in den verschiedenen Gebieten für eine Dispersionsdifferenz von je 2^0 ist.

Besonders ungünstig liegen — wie die Tabelle zeigt — die Verhältnisse bei Nr. 8 für das Gebiet von 3,0 bis 3,75 μ. Wir haben hier statt 6,19 mm

in genanntem Gebiet eine Fortbewegung von 10 mm. Dagegen würden sich die Verhältnisse wesentlich günstiger gestalten, wenn man den betreffenden Apparat nur für das Gebiet von etwa 0,2 bis 0,58 μ einrichtete. Dann benötigen wir für fünf Schraubenumdrehungen zur Drehung des Dispersionssystems eine Gesamtfortbewegung jeder Linse von 26,2 mm. Für *eine* Umdrehung wäre also eine Linsenfortbewegung von 26,2 : 5 = 5,24 mm erforderlich. In dem in den meisten Fällen interessierenden Gebiet von 0,2115 bis 0,345 μ hätten wir also keine nennenswerten oder in Betracht kommenden Differenzen in der Fokussierung der Objektive.

Soll nun aber mit einem Quarzapparat das ganze vom Quarz durchgelassene Strahlengebiet untersucht werden, also von 0,2 bis etwa 4 μ, dann ist es nötig, den Verschiebungsmechanismus für die Linsen anders zu gestalten. Wenn die Linsenverschiebung automatisch in Verbindung mit der Prismendrehung erfolgen soll, dann muß die Fortbewegung der Linsen durch eine geeignete mechanische Einrichtung, durch Kurven oder dergleichen, im einen Falle beschleunigt, im anderen Falle verzögert werden. So hätten wir z. B. in dem Gebiet Nr. 1 der Tabelle die Bewegung von 6,19 auf 4,20 mm zu verzögern und im Gebiet Nr. 8 von 6,19 auf 10 mm usw. zu beschleunigen.

Nr.	Dispersion von je 2° entspricht dem Gebiet	Erforderliche Verschiebung jeder Linse in mm	Differenz zur tatsächlichen Fortbewegung in mm
1	von 0,2000 bis 0,2115	4,20	— 1,99
2	„ 0,2115 „ 0,2380	5,00	— 1,19
3	„ 0,2380 „ 0,2740	5,20	— 0,99
4	„ 0,2740 „ 0,3450	5,52	— 0,67
5	„ 0,3450 „ 0,5800	6,28	+ 0,09
6	„ 0,5800 „ 1,9	6,50	+ 0,31
7	„ 1,9 „ 3,0	6,82	+ 0,63
8	„ 3,0 „ 3,75	10,00	+ 3,81
		49,52	

In einfachster Weise läßt sich die korrekte Fokussierung der Objektive ausführen, wenn man den Fokussierungsmechanismus nicht mit dem Drehmechanismus für die Prismen kuppelt, sondern die Drehung der Prismen und die Bewegung der Objektive trennt. Diese Trennung kann dann technisch in recht bequemer Weise so geschehen, daß die Drehung der Dispersionssysteme des Vor- und Hauptzerlegers gekuppelt ist und gemeinsam durch eine Trommel erfolgt. Ebenso wird die Fortbewegung der vier Objektive von einer Drehstelle aus bewirkt. Beide Drehstellen liegen nebeneinander. Die am Fokussierungsmechanismus befindliche

Trommel wird dann zweckmäßig gleich so geteilt, daß sie die Bildweiten oder Fokalabstände der Objektive für die betreffende Wellenlänge, auf welche die Dispersionssysteme eingestellt sind, ebenfalls angibt.

Diese Einrichtung — Prismendrehung und Linsenfokussierung zu trennen — ist besonders dann zu empfehlen, wenn der Doppelmonochromator auch einmal mit Prismen aus anderen Stoffen, z. B. aus Flintglas, verwendet werden soll. In diesem Falle würde man die Trommel für die Drehung der Dispersionssysteme nicht in Wellenlängen einteilen, sondern der Trommel eine gleichmäßig fortlaufende Teilung geben. Ist dann eine

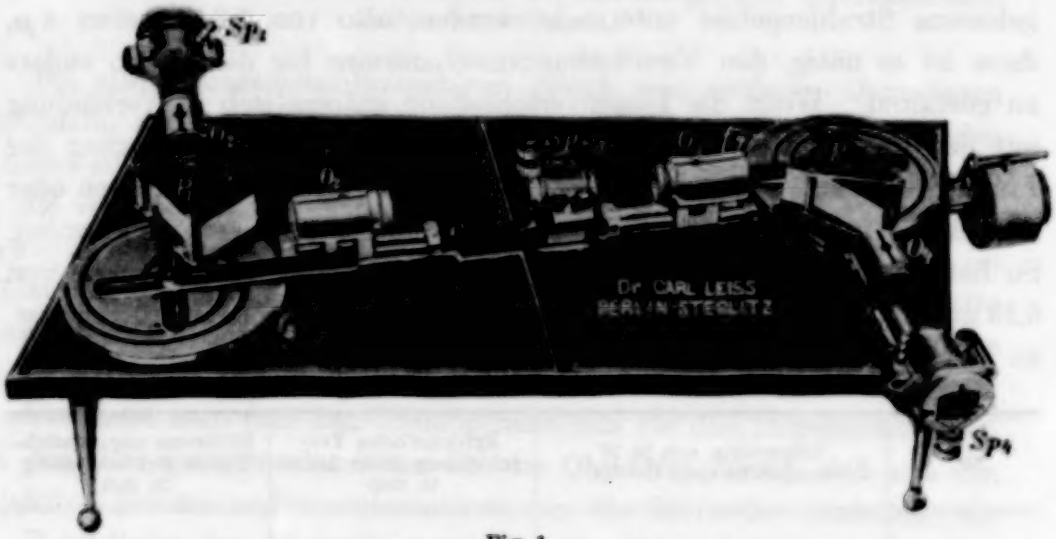


Fig. 1.
Neuer Quarz-Doppelmonochromator mit gleichzeitiger bzw. automatischer Einstellung der Dispersionssysteme und der vier Objektive.

Trommelumdrehung = 1°, und teilt man jede Spirale in 120 Teile, dann entspricht ein Teilungsintervall = 30 Sekunden.

Die in der Fig. 1 abgebildete Neukonstruktion des seinerzeit von mir in dieser Zeitschrift Bd. **34**, 106, 1925 beschriebenen Doppelmonochromators nimmt nun Rücksicht auf die im vorhergehenden behandelten Überlegungen bezüglich der Fortbewegung der Objektive.

Beschreibung. *A.* Fig. 1 gibt eine perspektivische Ansicht des neuen Quarz-Doppelmonochromators. Sp_1 ist der Eintrittsspalt, $Sp_{2/3}$ der Mittelspalt und Sp_4 der Austrittsspalt. Alle diese drei feststehenden Spalte haben Meßtrommeln. O_1 bis O_4 sind die vier Objektive mit 30 mm Durchmesser ($f = 1:5$). P_1 und P_2 sind die mit optischem Kontakt zusammengefügten Quarzprismen mit konstanter Ablenkung von 90°. Jeder in den Austrittsspalt gebrachte Strahl steht im Minimum der Ablenkung.

Die Drehung der Dispersionssysteme P_1 und P_2, sowie die Fokussierung der vier Objektive O_1 bis O_4 geschieht durch die in Wellenlängen von 0,2 bis 4 μ geteilte Spiralnuttrommel T. Diese Trommel T sitzt am Ende einer Stahlwelle w, die an der unteren Fläche der Grundplatte des Apparates gelagert ist. Mit den unteren Enden der Drehachsen a_1 und a_2 sind zur Drehung der beiden Prismen P_1 und P_2 zwei Bogenstücke p_1 und p_2 mit eingeschnittener „Schnecke" befestigt, in welche zwei „Schrauben ohne Ende" (d_1 und d_2) eingreifen, die auf der Welle w befestigt sind. Nahe bei jeder dieser zwei „Schrauben ohne Ende" sitzen noch zwei ähnliche solcher „Schrauben" f_1 und f_2, die ebenfalls in Schneckenräder eingreifen. Diese dienen zur Drehung der zwei über der oberen Fläche der Grundplatte gelagerten Spiralnutscheiben f_3 und f_4. Jede dieser zwei Scheiben f_3 und f_4 trägt zwei spiralförmige Nuten, die um 90^0 zueinander versetzt sind, und diese Nuten dienen zur Fortbewegung der Quarzobjektive O_1 bis O_4, von denen sich je ein Paar im Winkel von 90^0 zueinander bewegt.

Wird die Trommel T gedreht und auf eine bestimmte Wellenlänge eingestellt, dann stellen sich zunächst die beiden Prismen P_1 und P_2 für das betreffende Gebiet ein, und gleichzeitig fokussieren sich auch alle vier Objektive für dasselbe Gebiet. Die Fortbewegung der Objektive ist keine gleichmäßige, sondern sie wird je nach den Bildweiten für die betreffende Wellenlänge durch die spiralförmigen Nuten verzögert oder beschleunigt. In jeder der Nuten (zwei Nutenpaare) führt sich ein Mitnehmer für die Fortbewegung der vier Linsen, die auf Schlitten befestigt sind. Irgendwelche Zahnräder besitzt dieser Mechanismus nicht.

Anwendung von Glasprismen. Soll der Doppelmonochromator auch zur Erzielung einer größeren Dispersion im sichtbaren Gebiet gebraucht werden, dann können die auf besonderen, leicht abnehmbaren Stühlen befestigten Quarzprismen gegen Glasprismen aus schwerem Flint ausgetauscht werden. Dieser gegenseitige Umtausch geschieht ohne jegliche Lagenveränderung der Prismen. Da man aber bei der Anwendung von Glasprismen auch achromatische Objektive benutzen und auf die verschiedene Fokussierung der Objektive verzichten kann, so kann man für diesen Fall den Fokussierungsmechanismus ausschalten, nachdem man zuvor die Trommel T auf 589 (Na-Licht) gestellt hat. Man kann nun die zwei Mitnehmerarme (Fig. 2) m und m_1, die sich an der Unterfläche der Grundplatte befinden, durch einen Fingerdruck auf die zwei federnd einschnappbaren Stifte s_1 und s_2 den ganzen Verschiebungsmechanismus für die vier Quarzlinsen fixieren. Die Stifte s_1 und s_2 schnappen dann in die Löcher l_1 und l_2 ein. Soll wieder zur Quarzoptik übergegangen werden,

dann ist nur ein leichter Fingerdruck auf die benachbarten Stifte s_3 und s_4 nötig, wobei dann diese Stifte in die Löcher l_3 und l_4 einschnappen.

Die in Rohrhülsen gefaßten, mit Nummern versehenen und orientiert einsetzbaren Quarzobjektive werden durch vier gleichartig gefaßte Achromate ersetzt. Drehungen an der Trommel T bewirken jetzt nur noch die gemeinsame Einstellung der beiden Glasprismen.

Gebrauch als Einzelmonochromator. In Fällen, in denen es sich nicht um die Erzielung höchster spektraler Reinheit, aber möglichst hoher Lichtintensität handelt, kann der Doppelmonochromator auch leicht als Einzelmonochromator benutzt werden. Dazu ist weiter nichts nötig, als vor

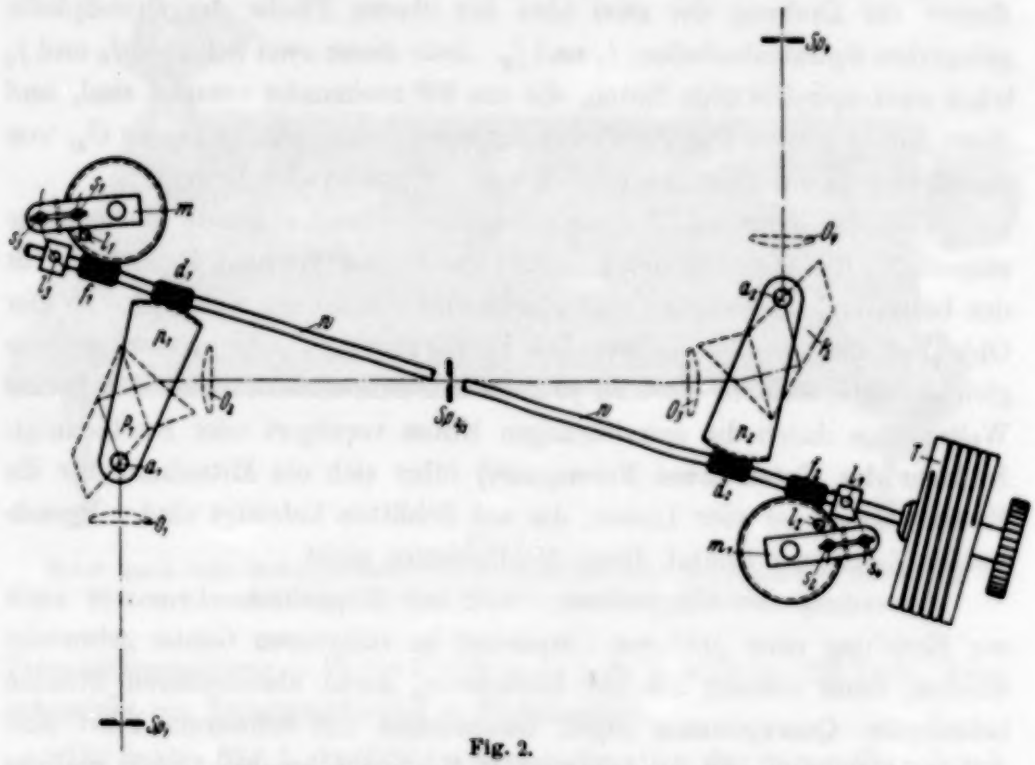


Fig. 2.

Aufsicht auf die Unterfläche der Grundplatte des Doppelmonochromators: Anordnung des Mechanismus für die automatische Einstellung der Dispersionssysteme und der vier Quarzobjektive.

den Mittelspalt Sp_{2-3} ein totalreflektierendes Quarz- (oder Glas-) Prisma zu setzen, welches das Licht in den Mittelspalt lenkt.

B. Quarz-Doppelmonochromator mit doppelter Dispersion im Vorzerleger. In den weitaus meisten Fällen reicht die an und für sich sehr große Dispersion der Quarzprismen im Ultraviolett für alle Zwecke völlig aus. Eine merklich größere Dispersion bekommt man mit einem Steinsalzprisma, die im sichtbaren Teil dreimal so groß ist. Aber Prismen aus diesem Material haben bekanntlich den unangenehmen Nachteil, daß Steinsalz

hygroskopisch ist. In dieser Zeitschrift **36**, 60, 1926 und **47**, 137, 1928 habe ich Spektrometer bzw. Monochromatoren mit Quarzoptik beschrieben, die die Anwendung von zwei Prismen zur Verdopplung der Dispersion gestatten. Benutzt man z. B. den Prismasatz des Instruments (a. a. O. **36**, 60, 1926) im Vorzerleger, dessen Spiegel auch durch ein Quarzprisma ersetzt werden kann, dann tritt keinerlei nennenswerte Konstruktionsänderung des vorbeschriebenen Instruments ein. Eine dreifache Dispersion könnte man erreichen mit dem Prismensatz nach Försterling.

Ein Grund, auch auf der Seite des Hauptzerlegers ein doppeltes Dispersionssystem anzuwenden, liegt nicht vor, da die spektrale Reinigung

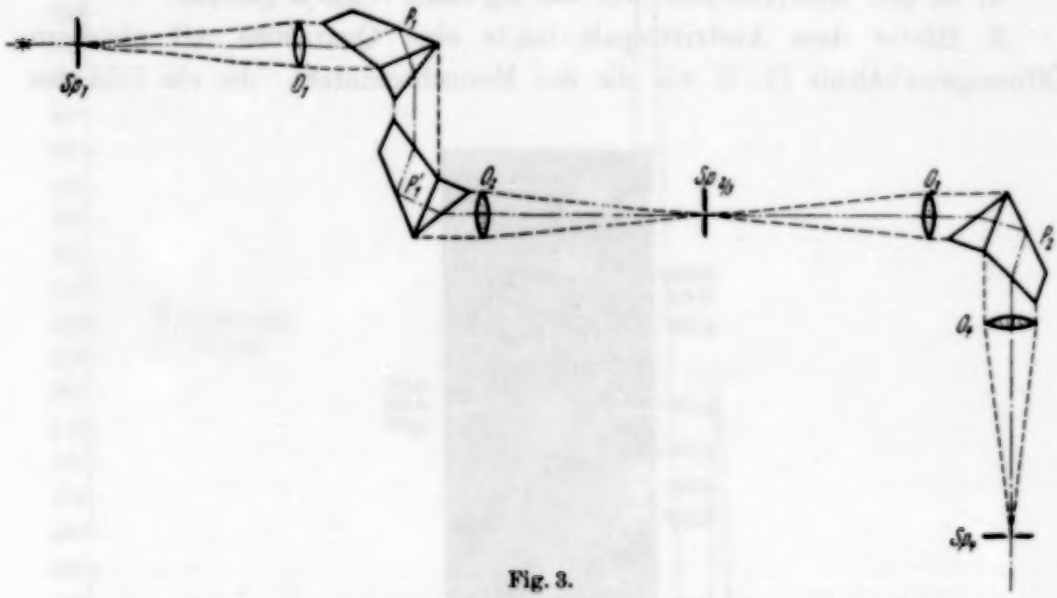


Fig. 3.
Schema des Quarz-Doppelmonochromators mit doppelter Zerlegung (zwei Prismen) im Vorzerleger.

des in den Mittelspalt gebrachten eng begrenzten Gebietes vollkommen auch von einem Prisma besorgt wird.

Fig. 3 gibt eine schematische Darstellung eines derartigen Quarz-Doppelmonochromators. Es kommen bei dieser Konstruktion auf der Seite des Vorzerlegers zwei Quarzprismen mit konstanter Ablenkung von je 90° und im Hauptzerleger ein solches Prisma zur Anwendung.

Die Drehung aller drei Prismen erfolgt gemeinsam durch eine in Wellenlängen von 0,2 bis 4 μ geteilte Trommel, wie z. B. die Trommel T in Fig. 1. Die Fokussierung oder die Einstellung der vier Quarzobjektive für die verschiedenen Bildweiten geschieht ebenfalls gemeinsam durch eine ähnliche, nahe bei der ersteren gelagerten Trommel, die auch nach Wellenlängen geteilt ist.

Die Quarzprismen können nötigenfalls auch — zur Erzielung einer großen Dispersion im sichtbaren Gebiet — durch Glasprismen aus schwerem Flint ersetzt werden, wobei dann die fokussierbaren Quarzlinsen beibehalten werden können.

Monochromasie eines Quarz-Einzelmonochromators. Fig. 4 gibt Aufschluß über die mit einem Einzelmonochromator im Ultraviolettgebiet erreichbare spektrale Reinheit. — Die Aufnahme wurde wie folgt gemacht:

1. *Lichtquelle*: Quarz-Quecksilberlampe nahe bei Eintrittsspalt.
2. Quarzmonochromator mit einfacher Zerlegung.
3. Öffnung beider Spalte = 0,1 mm.
4. In den Austrittsspalt war die Hg-Linie 0,303 μ gestellt.
5. Hinter dem Austrittsspalt folgte eine Quarzlinse mit gleichem Öffnungsverhältnis (1 : 5) wie die des Monochromators, die ein Bild des

Fig. 4.
Aufnahme der in dem Austrittsspalt eines Quarz-Einzelmonochromators stehenden Hg-Linie 0,303 mit dem bei verschiedener Belichtungszeit noch durchgehenden benachbarten Licht.

Austrittsspaltes auf dem auf 0,025 mm geöffneten Spalt eines kleineren Quarzspektrographen (auch 1 : 5) entwarf.

6. Belichtung betrug bei den drei Aufnahmen 3″, 9″ und 81″.

Bei der kürzesten Belichtung treten sehr schwach zu beiden Seiten der Linie 0,303 noch auf die Linien 0,313 und 0,297 μ, bei der zweiten Aufnahme mit 9″ Belichtung zeigen sich noch Spuren von den Linien 0,366 und 0,266 μ, während bei der längsten Belichtung von 81″ sich das Spektrum beiderseits noch bis zu den allerdings sehr schwach erscheinenden Linien 0,436 und 0,253 μ erstreckt.

Fig. 5 zeigt ein Schwärzungsdiagramm der dritten Aufnahme von Fig. 4 mit 81 sec Belichtung. Aus dem Diagramm ist zu ersehen, welche Intensitäten etwa noch die der Linie 0,303 benachbarten Hg-Linien haben.

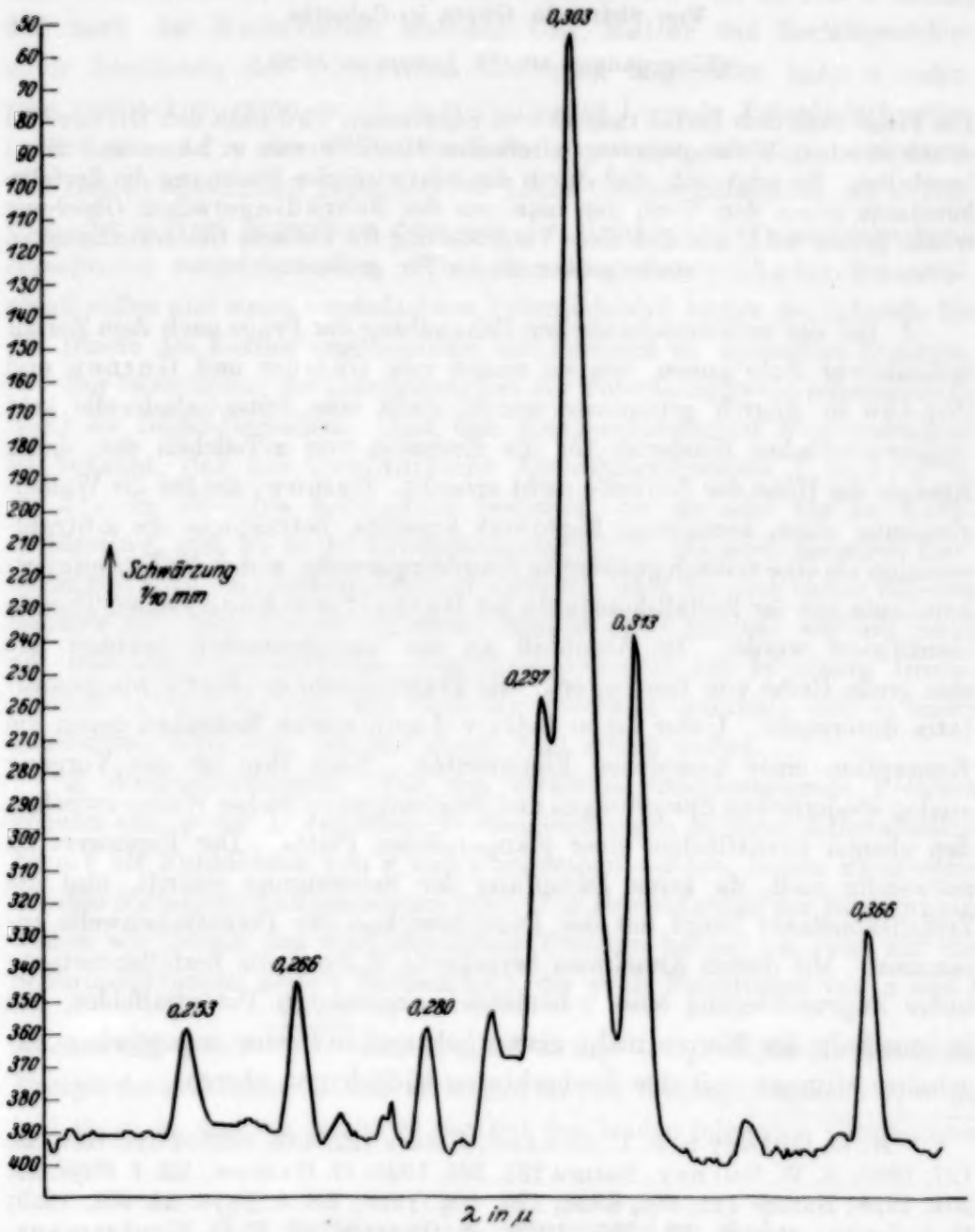


Fig. 5. Schwärzungsdiagramm.

Die Photometrierung geschah mit einem von Dr. Behnken (Physik.-Techn. Reichanstalt in Charlottenburg) angegebenen Mikrophotometer.

Über den radioaktiven Zerfall nach den relativistischen Wellengleichungen.

Von **Sisirendu Gupta** in Calcutta.

(Eingegangen am 21. Dezember 1930.)

Die Frage nach dem Zerfall radioaktiver Substanzen wird nach den Diracschen relativistischen Wellengleichungen mit der Methode von v. Laue und Sexl bearbeitet. Es zeigt sich, daß durch die relativistische Rechnung die Zerfallskonstante gegen den Wert, den man aus der Schrödingerschen Gleichung erhält, größer wird, und daß diese Vergrößerung für kleinere Geschwindigkeiten etwas größer ist als für größere.

1. Bei der wellenmechanischen Behandlung der Frage nach dem Zerfall radioaktiver Substanzen, wie sie zuerst von Gamow und Gurney und Condon in Angriff genommen wurde, stellt eine Potentialschwelle kein unüberwindliches Hindernis für die Emission von α-Teilchen dar, deren Energie die Höhe der Schwelle nicht erreicht. Gamow, der für die Wellengleichung einen komplexen Eigenwert ansetzte, betrachtete die α-Strahlemission als eine zeitlich gedämpfte Schrödingerwelle, wobei die Dämpfungskonstante mit der Zerfallskonstante der Rutherford-Soddyschen Theorie identifiziert wurde. Im Anschluß an die obengenannten Autoren hat eine große Reihe von Bearbeitern* die Frage sowohl qualitativ wie quantitativ untersucht. Unter ihnen hatte v. Laue starke Bedenken gegen die Konzeption eines komplexen Eigenwertes. Nach ihm ist der Vorgang analog wiederholten Spiegelungen und Brechungen optischer Wellen zwischen den ebenen Grenzflächen einer planparallelen Platte. Der Eigenwert ist notwendig reell, da keine Dämpfung der Schwingung eintritt, und die Zerfallskonstante hängt mit der Durchlässigkeit der Potentialschwelle zusammen. Mit diesen Annahmen berechnete T. Sexl die Zerfallskonstante unter Zugrundelegung eines schematisch angesetzten Potentialfeldes, das ja innerhalb des Kernes nicht genau bekannt ist; seine numerischen Ergebnisse stimmen mit den beobachteten leidlich gut überein.

---

* R. W. Gurney u. E. U. Condon, Nature **122**, 439, 1928; Phys. Rev. **33**, 127, 1929; R. W. Gurney, Nature **123**, 565, 1929; G. Gamow, ZS. f. Phys. **51**, 204, 1928; Nature **122**, 805, 1928; **123**, 606, 1929; ZS. f. Phys. **53**, 601, 1929; M. v. Laue, ebenda **52**, 726, 1928; G. Gamow u. F. G. Houtermans, ebenda **52**, 496, 1928; J. Kudar, ebenda **53**, 61, 95, 134, 166, 1929; **54**, 297, 1929; T. Sexl, ebenda **54**, 445, 1929; **56**, 62, 1929; **59**, 579, 1930; Chr. Møller, ebenda **55**, 451, 1929; M. Born, ebenda **58**, 306, 1929; R. d'E. Atkinson u. F. G. Houtermans, ebenda **58**, 478, 1929; R. H. Fowler u. A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 493, 1929.

Nun scheint der Relativitätseinfluß auf die Zerfallskonstante von Interesse, wobei als Ausgangspunkt die Diracschen Gleichungen zugrunde zu legen sind. Diese Aufgabe wird in der vorliegenden Arbeit nach dem Verfahren von v. Laue und Sexl gelöst. Es sei hier erwähnt, daß nach der Kudarschen Methode Chr. Møller das Zerfallsproblem unter Benutzung der Diracschen Gleichung angegriffen hat; er nahm zwei rechteckige symmetrisch zum Nullpunkt liegende Potentialschwellen an und gelangte zu einem Wert der Zerfallskonstante, der zeigte, daß durch den Relativitätseinfluß besonders für kleine Geschwindigkeiten der α-Teilchen der λ-Wert gegenüber dem aus der Schrödingerschen Gleichung berechneten vergrößert wird. Wir haben einen Coulombschen Potentialabfall außen und einen vereinfachten Potentialabfall hinter der Schwelle für das Innere des Kernes angenommen und kommen zu demselben Ergebnis.

Zur Berechnung der Durchlässigkeit der Potentialschwelle schematisiert Sexl sie folgendermaßen. Aus den Rutherfordschen Streuversuchen ist bekannt, daß das Coulombsche Abstoßungspotential $U = 2e^2Z^*/r$, wo Z^*e die effektive Kernladung bedeutet, bis zu sehr kleinen Kernabständen r_1 gilt, bis in die Größenordnung 10^{-12}. Bei noch kleineren Entfernungen wird eine Anziehungskraft merklich, über die aber nichts Näheres bekannt ist. Zur Umgehung dieser Schwierigkeit nehmen wir mit Sexl an, daß das Coulombsche Abstoßungspotential bis zu einem Grenzabstand r_0 ($r_0 < r_1$) gilt, und daß das Potential innerhalb von r_0 einen konstanten Wert hat, den wir gleich Null setzen wollen.

2. Wellengleichungen. Für das wirkliche dreidimensionale Problem können alle ψ der Diracschen Wellengleichungen in ihrer differentiellen Form† als Funktionen von r und t angesehen werden, indem Symmetrie um den Mittelpunkt angenommen wird. Zur Erleichterung der Rechnungen wollen wir jedoch das eindimensionale Problem betrachten (was auf die Schlußfolgerungen keinen Einfluß hat), die ψ als Funktionen von x und t ansehen und $\psi \sim e^{-\frac{2\pi i E t}{h}}$ setzen, mit $E = mc^2 + E_0$. E_0 ist die kinetische Energie des α-Teilchens. Dann verlangen die vier Wellengleichungen $\psi_1 = \psi_2$ und $\psi_4 = \psi_3$ und wir haben es nur mit den beiden folgenden Gleichungen zu tun:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{E}{c} + mc - \frac{U}{c}\right)\psi_1 + \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi_4}{\partial x} &= 0, \\ \left(\frac{E}{c} - mc - \frac{U}{c}\right)\psi_4 + \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi_1}{\partial x} &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

† C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 655, 1928.

wo m die Ruhemasse des α-Teilchens und U die potentielle Energie ist. Wir wollen $E/c + mc = A^2$ und $E/c - mc = B^2$ setzen und eine neue unabhängige Variable y einführen: $y = \frac{2\pi}{h} AB x$. So gehen unsere Gleichungen (1) für das innere Gebiet ($y < y_0$, d. h. $x < x_0$), wo $U = 0$ ist, in

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 - i\frac{B}{A}\frac{\partial \psi_4}{\partial y} &= 0, \\ \psi_4 - i\frac{A}{B}\frac{\partial \psi_1}{\partial y} &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

über, und für das äußere ($y > y_0$), wo $U = 2e^2Z^*/x$, in

$$\left.\begin{aligned} \left(1 - \frac{b}{y}\right)\psi_1 - i\frac{B}{A}\frac{\partial \psi_4}{\partial y} &= 0, \\ \left(1 - \frac{a}{y}\right)\psi_4 - i\frac{A}{B}\frac{\partial \psi_1}{\partial y} &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

mit

$$a = \frac{A}{B}\frac{4\pi Z^* e^2}{hc}, \quad b = \frac{B}{A}\frac{4\pi Z^* e^2}{hc}.$$

Die folgenden Bedingungen sind zu erfüllen:

1. Die Lösungen von (3) müssen nach außen ins Unendliche laufende Wellen darstellen; 2. die Lösungen von (2) müssen in $y = 0$ regulär sein; 3. für $y = y_0$, d. h. $x = x_0$, müssen die beiden Lösungsreihen identisch werden. Da es sich um Differentialgleichungen erster Ordnung handelt, bedeutet diese letzte Bedingung, daß ψ an der Schwelle $y = y_0$ stetig sein muß.

Für das innere Gebiet setzen wir die Lösungen von (2) folgendermaßen an

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 &= A_1 e^{i(y-y_0)} + B_1 e^{-i(y-y_0)}, \\ \psi_4 &= -\frac{A}{B}\left(A_1 e^{i(y-y_0)} - B_1 e^{-i(y-y_0)}\right), \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

wo A_1 und B_1 von y unabhängig sind.

Für das äußere Gebiet ($y > y_0$) eliminieren wir ψ_1 aus (3) und erhalten für ψ_4 eine Gleichung zweiter Ordnung

$$\frac{\partial^2 \psi_4}{\partial y^2} - \frac{b}{y(y-b)}\frac{\partial \psi_4}{\partial y} + \frac{(y-a)(y-b)}{y^2}\psi_4 = 0. \tag{5}$$

Nun ist im Mittel der numerische Wert von a gleich 45, der von b $1{,}9 \cdot 10^{-12}$ und $y = y_0$ ist angenähert von der Größenordnung 10. Da die

Lösung dieser Gleichung für $y \lessgtr y_0$ verlangt wird, kann das Glied mit $\partial \psi_4/\partial y$ gegen die übrigen vernachlässigt werden. In dieser Näherung reduziert sich die Gleichung (5) auf

$$\frac{\partial^2 \psi_4}{\partial y^2} + \left(1 - \frac{\alpha}{y} + \frac{\beta}{y^2}\right) \psi_4 = 0 \tag{6}$$

mit $\alpha = a + b$ und $\beta = ab$. Dies ist eine hypergeometrische Differentialgleichung*, deren exakte Lösung durch das Barnessche Integral gefunden werden kann. Da wir aber an dem Verhalten der Lösung nur bei $y = y_0$ und im Unendlichen Interesse haben, lassen sich die asymptotischen Formen des Integrals an diesen Stellen nach der Sattelpunktmethode finden.

3. Lösung der Differentialgleichung. Mit der Substitution

$$\psi_4 = y^p R$$

reduziert sich (6) auf

$$R'' + 2p \frac{R'}{y} + \left(1 - \frac{\alpha}{y}\right) R = 0 \tag{7}$$

mit $p = \frac{1}{2} \pm i \sqrt{\beta - \frac{1}{4}}$. In p gelten beide Vorzeichen vor der Wurzel. Wir werden jedoch nur das positive Vorzeichen benutzen und später zeigen, daß die Wahl des Vorzeichens keinen Einfluß auf das Schlußergebnis hat.

Zur Lösung von (7) benutzen wir die Laplacesche Transformation

$$R(y) = \int_C w(z)\, e^{yz}\, dz, \tag{8}$$

wobei das Integral über einen passenden Weg C erstreckt wird. Die übliche Methode liefert dann die folgende Differentialgleichung für $w(z)$

$$\frac{d}{dz}\{(z^2 + 1)\, w(z)\} = (2pz - \alpha)\, w(z);$$

der Weg C ist so gewählt, daß der Ausdruck

$$[(z^2 + 1)\, w(z)\, e^{yz}]$$

am Anfang und am Ende denselben Wert hat. Für diese Differentialgleichung ist

$$w(z) = (z + i)^{p - \frac{ia}{2} - 1} (z - i)^{p + \frac{ia}{2} - 1}$$

eine partikuläre Lösung. Die mehrdeutige Funktion $w(z)$ wird dadurch eindeutig gemacht, daß die z-Ebene von $\pm i$ längs der imaginären Achse bis $\pm \varepsilon i$ $(\varepsilon > 0)$ und dann parallel der reellen Achse nach der negativen

* Whittaker u. Watson, Modern Analysis, 2. Aufl., Kap. XVI, S. 331, 1915.

Seite bis $-\infty$ aufgeschnitten wird. Zwei geeignete Wege*, C_1 und C_2, die zwei unabhängige Integrale liefern, werden dann so gewählt, daß sie von $-\infty$ auf der reellen Achse ausgehen, längs der Schnitte laufen und, nachdem sie um die Verzweigungspunkte $+i$ bzw. $-i$ herumgeführt haben, auf den anderen Seiten der Schnitte wieder nach $-\infty$ zurücklaufen.

So haben wir zwei Fundamentalintegrale der Gleichung (6) in der Form

$$\left.\begin{aligned} \psi_i^1 &= \frac{y^p}{\pi}\int_{C_1} e^{yz}(z+i)^{p-\frac{i\alpha}{2}-1}(z-i)^{p+\frac{i\alpha}{2}-1}\,dz, \\ \psi_i^2 &= \frac{y^p}{\pi}\int_{C_2} e^{yz}(z+i)^{p-\frac{i\alpha}{2}-1}(z-i)^{p+\frac{i\alpha}{2}-1}\,dz \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

gewonnen. Das erste wird dadurch umgeformt, daß nacheinander $z-i=u$ und $yu=v$ gesetzt wird, wobei sich ergibt:

$$\psi_i^1 = \frac{1}{\pi}e^{iy}y^{-\frac{i\alpha}{2}}(2i)^{p-\frac{i\alpha}{2}-1}\int e^v\cdot v^{p+\frac{i\alpha}{2}-1}\left(1+\frac{v}{2iy}\right)^{p-\frac{i\alpha}{2}-1}dv, \tag{10}$$

wo der Integrationsweg in der u-Ebene entsprechend C_1 gewählt wird und der Weg in der v-Ebene dem in der u-Ebene ähnlich ist.

Setzen wir ebenso im zweiten Integral nacheinander $z+i=u$, $yu=-v$, so ergibt sich

$$\psi_i^2 = -\frac{1}{\pi}e^{-iy}y^{\frac{i\alpha}{2}}(-2i)^{p+\frac{i\alpha}{2}-1}\int e^{-v}(-v)^{p-\frac{i\alpha}{2}-1}\left(1+\frac{v}{2iy}\right)^{p+\frac{i\alpha}{2}-1}dv,$$

wobei der Integrationsweg wie oben gewählt werden muß.

Da bei unserem Problem eine Lösung von (6) verlangt wird, die eine nach außen ins Unendliche laufende Welle darstellt, so ist nach dem Gesagten klar, daß wir nur das erste Integral in (9) zu betrachten haben. In allen folgenden Berechnungen wird statt ψ_i^1 $\psi_{i\alpha}$ geschrieben werden. Im nächsten Absatz wird ein asymptotischer Wert dieses Integrals für große Werte der Variablen und des Parameters vermittelst der Sattelpunktmethode** berechnet.

4. Einige asymptotische Formen der Lösung unserer Differentialgleichung. Schreiben wir das Integral $\psi_{i\alpha}$ in der Form

$$\psi_{i\alpha} = \frac{y^p}{\pi}\int_{C_1} e^{yz+\frac{i\alpha}{2}\lg\frac{1+iz}{1-iz}+p\lg(z^2+1)}\cdot(-1)^{\frac{i\alpha}{2}}\frac{dz}{z^2+1}$$

* Th. Sexl, ZS. f. Phys. **56**, 74, 1929, vgl. Fig. 1.

** R. Courant u. D. Hilbert, Methoden der mathematischen Physik, Bd. 1, S. 435, Berlin 1924.

und transformieren es durch die Substitution $z = \operatorname{tg}\tau$ und setzen $y = \lambda\alpha$ mit reellem $\lambda > 0$, so haben wir

$$\psi_{+\alpha} = \frac{y^p}{\pi}(-1)^{\frac{i\alpha}{2}} \int_{L_1} e^{\alpha f(\tau)}\, d\tau \tag{11}$$

mit $f(\tau) = \lambda \operatorname{tg}\tau - \tau - \frac{2p}{\alpha} \lg\cos\tau$. L_1 ist der C_1 entsprechende Integrationsweg* in der τ-Ebene. Diese Form eignet sich für die Berechnung der asymptotischen Näherungen durch die Sattelpunktmethode

Die Sattelpunkte sind gegeben durch

$$f'(\tau) = \frac{\lambda}{\cos^2\tau} - 1 + \frac{2p}{\alpha}\operatorname{tg}\tau = 0,$$

woraus unter Vernachlässigung von Gliedern der Größenordnung $p^2/\alpha^2\lambda^2$

$$\operatorname{tg}\tau = -\frac{p}{\alpha\lambda} \pm \sqrt{\frac{1}{\lambda} - 1} \tag{12}$$

folgt. Je nachdem $\lambda \gtrless 1$ ist, ergeben sich drei Fälle. Bei dem vorliegenden Problem brauchen wir die Fälle 1 und 3, die wir hier nur betrachten wollen.

1. $\lambda < 1$. Setzen wir $\lambda = \cos^2\Theta$ und schreiben dann in (12) $\tau = u + iv$, so haben wir zur Bestimmung der Sattelpunkte die Gleichungen

$$\frac{\sin 2u}{\cos 2u + \mathfrak{Cof}\, 2v} = -\frac{1}{2\alpha\cos^2\Theta} \pm \operatorname{tg}\Theta$$

und

$$\frac{\mathfrak{Sin}\, 2v}{\cos 2u + \mathfrak{Cof}\, 2v} = -\frac{\sqrt{\beta - \frac{1}{4}}}{\alpha\cos^2\Theta}.$$

Diese beiden Gleichungen werden durch sukzessive Approximation gelöst. Auf den rechten Seiten der Gleichungen vernachlässigen wir zuerst die Glieder mit $1/\alpha$ gegen die übrigen; die Lösungen lauten dann

$$\tau = \pm\Theta, \pm(\pi - \Theta).$$

Als nächste Näherung setzen wir

$$\tau = \pm\Theta + (\varphi + i\psi) \text{ usw.},$$

wo φ und ψ reelle und kleine zu bestimmende Größen sind. Durch Einsetzen dieser Werte von τ in die obigen Gleichungen werden φ und ψ gefunden, wobei Glieder von der Größenordnung $1/\alpha^2$ oder noch kleinere vernachlässigt werden. Die Sattelpunkte sind

$$\tau = -\Theta - \frac{p}{\alpha}, \quad \Theta - \frac{p}{\alpha} \text{ usw.}$$

* Für den Weg L_1 vgl. Fig. 7 bei Sexl, l. c., S. 85.

Man kann leicht zeigen, daß $R[f(\tau)]$ den höchsten Wert bei

$$\tau = -\Theta - \frac{p}{\alpha} = -\tau_0$$

erreicht. Die Sattelpunktkurve ist durch $J[f(\tau)] = \text{Const}$ gegeben und nach kurzer Rechnung findet sich die Tangente an die Kurve in $\tau = -\tau_0$ in erster Näherung parallel der reellen Achse. Der Weg L_1 wird dann durch ein geradliniges Stück von

$$-\tau_0 - \varepsilon \quad \text{bis} \quad -\tau_0 + \varepsilon$$

mit $\varepsilon = \alpha^{-2/5}$ ersetzt.

Dann erhält man nach langwieriger Rechnung nach bekannter Methode*

$$\psi_{4\alpha} = \frac{y^p e^{-\frac{\pi\alpha}{2}} e^{\alpha f(-\tau_0)}}{\sqrt{\frac{\pi\alpha}{\cos^2\tau_0}\left(\cos^2\Theta \cdot \operatorname{tg}\tau_0 - \frac{p}{\alpha}\right)}}.$$

Setzen wir den Wert für $\tau_0 = \Theta + \frac{p}{\alpha}$ mit $p = \frac{1}{2} + i\sqrt{\beta - \frac{1}{4}}$ ein und vernachlässigen Glieder, die klein von höherer Ordnung sind, so erhalten wir

$$\psi_{4\alpha} = \frac{e^{-\frac{\pi\alpha}{2}}}{\sqrt{\pi \operatorname{tg}\Theta}} e^{\alpha\left(\Theta - \sin\Theta\cos\Theta - \frac{\beta}{\alpha^2}\operatorname{tg}\Theta\right) + i\sqrt{\beta - \frac{1}{4}}\lg\alpha} \tag{13}$$

mit $\cos^2\Theta = \frac{y}{\alpha}$.

2. $\lambda > 1$. Setzen wir $\lambda = \mathfrak{Cof}^2\Theta$, so sind die Sattelpunkte nach (12) durch die Gleichungen

$$\frac{\sin 2u}{\cos 2u + \mathfrak{Cof}\, 2v} = -\frac{1}{2\alpha\,\mathfrak{Cof}^2\Theta}$$

und

$$\frac{\mathfrak{Sin}\, 2v}{\cos 2u + \mathfrak{Cof}\, 2v} = -\frac{\sqrt{\beta - \frac{1}{4}}}{\alpha\,\mathfrak{Cof}^2\Theta} \pm \mathfrak{Tg}\,\Theta$$

gegeben.

Gehen wir ebenso wie im ersten Falle vor, so finden wir die Sattelpunkte in

$$\tau = i\Theta - \frac{p}{\alpha}, \quad -i\Theta - \frac{p}{\alpha} \quad \text{usw};$$

---

* D. Hilbert u. R. Courant, l. c.

$R[f(\tau)]$ hat seinen höchsten Wert bei

$$\tau = i\Theta - \frac{p}{\alpha} = \tau_0$$

und die Tangente in $\tau = \tau_0$ an die Sattelpunktkurve ist in erster Näherung wie bei der nichtrelativistischen Behandlung des Problems. Wie oben wird L_1 durch ein geradliniges Stück von

$$\tau_0 - \varepsilon e^{\frac{i\pi}{4}} \quad \text{bis} \quad \tau_0 + \varepsilon e^{\frac{i\pi}{4}}$$

mit $\varepsilon = \alpha^{-2/5}$ ersetzt. Durch Integration erhalten wir

$$\psi_{4\alpha} = \frac{y^p e^{\frac{i\pi}{4}} e^{-\frac{\pi\alpha}{2}} e^{\alpha f(\tau_0)}}{\sqrt{\frac{-i\pi\alpha}{\cos^2\tau_0}\left(\mathfrak{Cof}^2\Theta \operatorname{tg}\tau_0 + \frac{p}{\alpha}\right)}}.$$

Setzen wir den Wert

$$\tau_0 = i\Theta - \frac{p}{\alpha}$$

ein und vernachlässigen Glieder, die klein von höherer Ordnung sind, so haben wir

$$\psi_{4\alpha} = \frac{e^{-\frac{\pi\alpha}{2}}}{\sqrt{\pi\,\mathfrak{Tg}\Theta}} e^{i\left[\frac{\pi}{4} + \alpha(\mathfrak{Sin}\Theta\,\mathfrak{Cof}\Theta - \Theta) + \sqrt{\beta - \frac{1}{4}}\lg\alpha + \frac{\beta}{\alpha}\mathfrak{Tg}\Theta\right]}$$

mit $\mathfrak{Cof}^2\Theta = y/\alpha$. Für den Fall $\lambda \to \infty$, d. h. $y \to \infty$, reduziert sich unser Ausdruck für $\psi_{4\alpha}$ unter Benutzung der Stirlingschen Näherung

$$\Gamma\left(\frac{\alpha i}{2}\right) \sim \sqrt{2\pi}\left(\frac{\alpha i}{2}\right)^{\frac{\alpha i - 1}{2}} e^{-\frac{i\alpha}{2}}$$

für große α auf

$$\psi_{4\alpha} \sim -\frac{\sqrt{\alpha}}{\pi} e^{i\nu} y^{-\frac{i\alpha}{2}} (-1)^{\frac{i\alpha}{2}} \Gamma\left(\frac{\alpha i}{2}\right) (2i)^{-\frac{i\alpha}{2} - 1} \cdot e^{i\left\{\sqrt{\beta - \frac{1}{4}}\lg\alpha + \frac{\beta}{\alpha}\right\}}. \quad (14)$$

So stellt also im Unendlichen (14) eine nach außen laufende Welle dar.

Bisher haben wir nur mit dem oberen Vorzeichen (positiv) in p gearbeitet; befolgt man aber das negative Vorzeichen vor der Wurzel, so betrifft die einzige Änderung in (13) und (14) das Vorzeichen vor der Wurzel $\sqrt{\beta - \frac{1}{4}}$. Dies macht für das vorliegende Problem keinen Unterschied. Vernachlässigen wir ferner β in (13) und (14), so reduzieren sich unsere Gleichungen auf die von T. Sexl* aus der Schrödingerschen Gleichung abgeleiteten.

* Th. Sexl, l. c., S. 86 u. 91.

5. Berechnung der Zerfallskonstante. Im vorigen Absatz wurden die Lösungen von (6) abgeleitet. $\psi_{1\alpha}$ ist nach der ersten Gleichung von (3) durch

$$\psi_{1\alpha} = i\frac{B}{A\left(1-\frac{b}{y}\right)}\frac{\partial\psi_{4\alpha}}{\partial y} \tag{15}$$

gegeben. Aus (10) läßt sich leicht die Rekursionsformel

$$\frac{d\psi_{4\alpha}}{dy} = i\psi_{4\alpha} - \frac{i\alpha}{2}\frac{1}{y}\psi_{4\alpha} - \left(p - \frac{i\alpha}{2} - 1\right)\frac{1}{y}\psi_{4,\alpha-2i} \tag{16}$$

ableiten, wo $\psi_{4,\alpha-2i}$ ein Integral darstellt, das man aus (10) dadurch erhalten kann, daß man $\alpha - 2i$ an Stelle von α schreibt. Aus dieser Rekursionsformel (16) geht hervor, daß der Wert für $\psi_{1\alpha}$ im Unendlichen durch

$$\psi_{1\alpha} \sim -\frac{B}{A}\psi_{4\alpha}$$

gegeben ist. Wir multiplizieren sowohl $\psi_{1\alpha}$ wie $\psi_{4\alpha}$ mit

$$\text{Const} = C = -\frac{\pi}{\sqrt{\alpha}(-1)^{\frac{i\alpha}{2}}\Gamma\left(\frac{\alpha i}{2}\right)(2i)^{-\frac{i\alpha}{2}-1}}e^{-i\left[\sqrt{\beta-\frac{1}{4}}\lg\alpha+\frac{\beta}{\alpha}\right]},$$

um zur gewünschten Normierung im Unendlichen zu kommen. Dann haben wir im Unendlichen die nach außen laufenden Wellen

$$\left.\begin{aligned}\psi_{4\alpha} &= e^{iy}y^{-\frac{i\alpha}{2}},\\ \psi_{1\alpha} &= -\frac{B}{A}e^{iy}y^{-\frac{i\alpha}{2}}\end{aligned}\right\} \tag{17}$$

und dieselben Lösungen für das äußere Gebiet ($y > y_0$) sind

$$\psi_4^e = C\psi_{4\alpha},\quad \psi_1^e = C\psi_{1\alpha} = i\frac{B}{A\left(1-\frac{b}{y}\right)}\frac{d\psi_4^e}{dy}, \tag{18}$$

wo $\psi_{4\alpha}$ durch (13) gegeben ist.

Da die ψ in $y = y_0$ stetig sein müssen, folgt aus (4) und (18)

$$A_1 + B_1 = i\frac{B}{A\left(1-\frac{b}{y_0}\right)}\left(\frac{d\psi_4^e}{dy}\right)_{y_0},$$

$$-\frac{A}{B}(A_1 - B_1) = (\psi_4^e)_{y_0},$$

und daraus ergibt sich

$$A_1 = \frac{1}{2}\frac{B}{A}\left(-\psi_4^e + i\frac{1}{1-\frac{b}{y}}\frac{d\psi_4^e}{dy}\right)_{y_0}$$

und

$$B_1 = \frac{1}{2}\frac{B}{A}\left(\psi_4^e + i\frac{1}{1-\frac{b}{y}}\frac{d\psi_4^e}{dy}\right)_{y_0}. \tag{19}$$

Damit die Zahl der Teilchen erhalten bleibt, muß der durch $y = 0$, $y = y_0$, $y = \infty$ hindurchgehende Strom derselbe sein. Die Stromdichte ist definiert durch

$$\begin{aligned} j &= -2ce(\bar{\psi}_1\psi_4 + \bar{\psi}_2\psi_3 + \bar{\psi}_3\psi_2 + \bar{\psi}_4\psi_1)^* \\ &= -4ce(\bar{\psi}_1\psi_4 + \bar{\psi}_4\psi_1) \quad \text{wegen} \quad \psi_1 = \psi_3;\ \psi_4 = \psi_3. \end{aligned}$$

Es muß also gelten:

$$-2\frac{A}{B}(A_1^2 - B_1^2) = (\bar{\psi}_1^e\psi_4^e + \bar{\psi}_4^e\psi_1^e)_{y_0} = -2\frac{B}{A}$$

oder

$$A_1^2 - B_1^2 = -\frac{i}{2}\frac{B^2}{A^2\left(1-\frac{b}{y_0}\right)}\left(\bar{\psi}_4^e\frac{d\psi_4^e}{dy} - \psi_4^e\frac{d\bar{\psi}_4^e}{dy}\right)_{y_0} = \frac{B^2}{A^2}.$$

Das gibt

$$1 = \frac{|B_1|^2}{|A_1|^2} + \frac{B^2/A^2}{|A_1|^2} = R + G,$$

wo wir, der v. Laueschen Terminologie folgend, $\frac{|B_1|^2}{|A_1|^2}$ mit dem Reflexionsvermögen R unserer Potentialschwelle und $\frac{B^2/A^2}{|A_1|^2}$ mit ihrer Durchlässigkeit G identifizieren.

Die Durchlässigkeit der Potentialschwelle folgt also aus (18) und (19) zu

$$G = \frac{1}{\frac{1}{4}|C\psi_{4\alpha}(y_0)|^2 + \frac{1}{4\left(1-\frac{b}{y_0}\right)^2}\left|\left(\frac{dC\psi_{4\alpha}}{dy}\right)_{y_0}\right|^2 + \frac{1}{2}}.$$

Beachten wir nun den asymptotischen Wert von $\left(\frac{\alpha i}{2}\right)$ für große α, so kommen wir nach (13) zu dem überraschend einfachen Ausdruck

$$|C\psi_{4\alpha}(y_0)|^2 = \frac{1}{\operatorname{tg}\Theta_0}e^{\alpha\eta}$$

* C. G. Darwin, l. c.

mit
$$\eta = \eta_0 - \frac{2\beta}{\alpha^2}\operatorname{tg}\Theta_0 \quad \text{und} \quad \eta_0 = 2\Theta_0 - \sin 2\Theta_0.$$

Aus der Rekursionsformel (16) erhalten wir nach langwieriger Rechnung† unter Vernachlässigung von Gliedern kleiner Größenordnung

$$\left|\left(\frac{dC\psi_{4\alpha}}{dy}\right)_{y_0}\right|^2 = \left[1 + \left(\frac{1}{2\cos^4\Theta_0} - \frac{1}{\cos^2\Theta_0}\right)(1 + \cos\eta_0 + \cdots)\right]\frac{1}{\operatorname{tg}\Theta_0}\, e^{\alpha\eta}.$$

v. Laue definiert die Zerfallskonstante λ durch $\lambda = G/\tau$, wo τ die Zeit bedeutet, die die Welle für ihre Fortpflanzung über einen Abstand $2x_0$ (x_0 = Kernradius) braucht; da die Geschwindigkeit des α-Teilchens v ist, haben wir $\tau = 2x_0/v$, und wenn wir das $\frac{1}{2}$ im Nenner von G gegen die Exponentialglieder vernachlässigen, so ergibt sich als Ausdruck für die Zerfallskonstante

$$\left.\begin{aligned} \lambda &= \frac{v}{2x_0}\, G \\ &= \frac{2v\operatorname{tg}\Theta_0}{x_0 f_0}\, e^{-\alpha\eta} \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

mit

$$f_0 = 1 + \frac{1}{\left(1 - \frac{b}{y_0}\right)^2}\left\{1 + \left(\frac{1}{2\cos^4\Theta_0} - \frac{1}{\cos^2\Theta_0}\right)(1 + \cos\eta_0 + \cdots)\right\},$$

$$\cos^2\Theta_0 = \frac{y_0}{\alpha} = \frac{v^2 m x_0}{4Z^* e^2}\left(1 - \frac{1}{4}\frac{v^2}{c^2}\right), \quad \beta = ab = \frac{16\pi^2 Z^{*2} e^4}{h^2 c^2}$$

und

$$\alpha = a + b = \frac{8\pi Z^* e^2}{hv}\left(1 + \frac{3}{8}\frac{v^2}{c^2}\right).$$

Wären wir von der Klein-Gordonschen relativistischen Wellengleichung

$$\left\{-\frac{h^2}{4\pi^2}\frac{d^2}{dx^2} + m^2c^2 - \left(\frac{E-U}{c}\right)^2\right\}\psi = 0$$

ausgegangen, wären wir zur selben Gleichung (6) gelangt, wobei α, β und y dieselbe Bedeutung hätten. Der Unterschied zwischen der Diracschen und Klein-Gordonschen Gleichung ist in diesem Falle durch das Glied $d\psi_4/dy$ in (5) gegeben, das in der von uns benutzten Näherung vernachlässigt wurde. Der Ausdruck für λ ist nach der Klein-Gordonschen Theorie derselbe wie (20), abgesehen von dem Faktor $\dfrac{1}{\left(1 - \frac{b}{y_0}\right)^2}$ in f_0, der in der Klein-Gordonschen Gleichung gleich Eins wird.

† Für Einzelheiten vgl. die Methode von Sexl, l. c., S. 71.

Vernachlässigt man in (20) den relativistischen Einfluß, so reduziert sich dieser Ausdruck auf

$$\lambda = \frac{v \operatorname{tg} \varphi_0}{x_0} e^{-k(2\varphi_0 - \sin 2\varphi_0)} \frac{1}{1 + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2\cos^4\varphi_0} - \frac{1}{\cos^2\varphi_0}\right)(1 + \cos\{2\varphi_0 - \sin 2\varphi_0\})} \quad (21)$$

mit

$$\cos^2 \varphi_0 = \frac{v^2 m x_0}{4 Z^* e^2} \quad \text{und} \quad k = \frac{8\pi Z^* e^2}{hv}.$$

Dies ist mit dem von Sexl† aus den Schrödingerschen Gleichungen abgeleiteten Wert identisch.

Die Exponentialfunktion ist bei weitem der wichtigste Faktor in (20), da für jede kleine Änderung der Variablen die Änderung von λ durch die Exponentialfunktion gegeben sein wird. Zur Untersuchung des Relativitätseinflusses auf λ wollen wir die übrigen Faktoren nicht beachten und nur das Argument der Exponentialfunktion betrachten; wir haben dann aus (20) unter Vernachlässigung von Gliedern kleinerer Größenordnung als v^2/c^2

$$\lambda \sim e^{-\frac{8\pi Z^* e^2}{hv}\left[2\varphi_0 - \sin 2\varphi_0 - \frac{v^2}{c^2}\left\{\frac{1}{2}\operatorname{tg}\varphi_0 + \frac{1}{8}\sin 2\varphi_0 - \frac{3}{4}\varphi_0\right\}\right]}$$

mit $\cos \varphi_0 = \frac{v\sqrt{m x_0}}{2e\sqrt{Z^*}}$, während wir in der nicht-relativistischen Theorie aus (21)

$$\lambda \sim e^{-\frac{8\pi Z^* e^2}{hv}[2\varphi_0 - \sin 2\varphi_0]}$$

erhalten. Nun kann man für die φ-Werte ($\leqq \pi/2$), die den Geschwindigkeiten der α-Teilchen entsprechen, leicht zeigen, daß der Ausdruck

$$v\left\{\frac{1}{2}\operatorname{tg}\varphi_0 + \frac{1}{8}\sin 2\varphi_0 - \frac{3}{4}\varphi_0\right\}$$

positiv ist und mit abnehmenden Geschwindigkeiten zunimmt. So vermehrt der Relativitätseinfluß den Wert der Zerfallskonstante λ und dieser Zuwachs ist für kleine Geschwindigkeiten etwas größer als für große. Møller†† kam für die rechteckige Potentialschwelle zu demselben Ergebnis.

6. Numerische Berechnungen. In beiden Ausdrücken (20) und (21) ist x_0 unbekannt. Dies kann auf dem von T. Sexl gegebenen Wege für RaEm aus Formel (21) unter Zugrundelegung des experimentellen Wertes

---

† Th. Sexl, l. c. Wir haben das *negative Vorzeichen* vor dem Cosinus in dem Faktor $\{1 + \cos(2\varphi_0 - \sin 2\varphi_0)\}$ im Nenner von (21) im Sexlschen Ergebnis nicht erhalten und glauben, daß es ein Rechenfehler ist.

†† Chr. Møller, l. c.

für $^{10}\lg \lambda$ berechnet werden. Dieser Wert für x_0 wird nun in (21) eingesetzt, um $^{10}\lg \lambda$ für die übrigen Glieder der Uran-Radium-Familie zu finden. Benutzen wir aber denselben Wert für x_0, um durch Substitution in (20) den Relativitätseinfluß auf $^{10}\lg \lambda$ zu berechnen, so finden wir eine Zunahme in ihrem Werte um 0,01 bis 0,02. Diese Werte sind für die Geschwindigkeiten, mit denen α-Teilchen ausgesandt werden, im allgemeinen so klein, daß zurzeit diese Korrektionen, die auf Grund eines hypothetischen inneren Potentialgradienten berechnet werden müssen, nicht sehr wichtig scheinen. Aber ganz allgemein können wir sagen, daß durch die relativistische Berechnung der Wert der Zerfallskonstante vergrößert wird, und daß diese Zunahme für kleinere Geschwindigkeiten etwas größer ist als für größere.

Herrn Prof. N. R. Sen gebührt mein bester Dank für seine wertvollen Ratschläge und seine fördernde Kritik.

Calcutta, Dept. of Applied Mathematics, University College of Science, 92, Upper Circular Road, 29. November 1930.

Notiz über die Gleichungen des allgemeinen Materiefeldes.

Von **B. Lagunoff** in Kiew.

(Eingegangen am 11. April 1931.)

Auf Grund der Vorstellung, daß ein Weltvektorpotential existiert, dessen Gradient das physikalische Feld bestimmt, die früher† vom Verfasser aufgestellten Gleichungen des Feldes sind hier unter Beifügung neuer Folgerungen kurz zusammengestellt.

Bezeichnen in den Komponenten:

x^i das Ortszahlenquadrupel des Punktes der Raumzeitwelt und in diesem Punkte

g_{ik} den Mensortensor und $g = \sqrt{\text{abs. Betrag des } |g_{ik}|}$ die metrische Dichte,

φ_i den Zustandsvektor,

$n_{ik} = \varphi_{i,k} - \Gamma^{\alpha}_{ik}\varphi_{\alpha}, \left(\varphi_{i,k} = \dfrac{\partial \varphi_i}{\partial x_k}\right)$ den Gradiententensor, d. i. den allgemeinen Materiefeldtensor, und $n^*_{ik} = n_{ki}$ den zu ihm konjugierten Tensor,

q^i den allgemeinen Materiestromvektor,

r^k_i den (verjüngten) Krümmungstensor und $r = \delta^{\alpha}_{\beta} r^{\beta}_{\alpha}$ die skalare Krümmung,

$u^k_i = \frac{1}{2}(n^{k\alpha} n_{i\alpha} + n^{\alpha k} n_{\alpha i}) - \frac{1}{4}\delta^k_i n^{\alpha\beta} n_{\alpha\beta} + q^k \varphi_i - \frac{1}{2}\delta^k_i q^{\alpha}\varphi_{\alpha}$

den Energietensor des allgemeinen Materiefeldes,

σ den Skalar der Materie,

$v^i = \dfrac{dx^i}{d\tau}$, $(d\tau = \sqrt{g_{\alpha\beta}\, dx^{\alpha}\, dx^{\beta}})$ den Geschwindigkeitsvektor,

λ_{ik} den „Verschiebungstensor",

$\mu_{ik} = \sigma\lambda_{ik}$ den Massentensor der Materie,

$i_i = \mu_{i\alpha} v^{\alpha}$ den Impulsvektor,

so lauten:

1. die Grundgleichungen des Feldes:

$$q^i = \frac{1}{g}\frac{\partial (g\, n^{i\alpha})}{\partial x^{\alpha}} - \Gamma^{i}_{\alpha\beta} n^{\alpha\beta}, \tag{I}$$

$$\varkappa u^k_i = r^k_i - \tfrac{1}{2}\delta^k_i r, \quad (\varkappa = \text{const}); \tag{II}$$

† ZS f. Phys. **64**, 425, 1930.

2. die Folgerungsgleichungen, die man bzw. durch Divergenzbildung und durch Verjüngung aus (II) gewinnt:

$$n_{ia}\,o^a + l^{\alpha\beta}\,l_{\alpha\beta i} + \varphi_i \frac{1}{g}\frac{\partial (g\,q^a)}{\partial x^a} = 0, \tag{III}$$

$$\left(l_{ikl} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial l_{il}}{\partial x^k} + \frac{\partial l_{lk}}{\partial x^i} - \frac{\partial l_{ik}}{\partial x^l}\right) - \Gamma^{\gamma}_{ik}\,l_{l\gamma},\ l_{ik} = \frac{n_{ik} + n^*_{ik}}{2},\ o^i = \frac{q^i + q^{*i}}{2},\right.$$

wo q^{*i} zu n^*_{ik} gehört),

$$\tfrac{1}{2}\,q^a\,\varphi_a = -r;\dagger \tag{III'}$$

3. die Ansatzgleichungen:

$$q^i = \sigma v^i, \tag{IV}$$

$$\varphi_i = \lambda_{ia}\,v^a;\dagger\dagger \tag{V}$$

4. die Identitätsgleichung der Lorentzschen und der Newtonschen Kraft:

$$f_{i_{\text{Lor.}}} = \sigma\left(\frac{d\,\varphi_i}{d\tau} - \Gamma^{\beta}_{ia}\,\varphi_\beta\,v^a\right) = \frac{d\,i_i}{d\tau} - \Gamma^{\gamma}_{ia}\,i_\gamma\,v^a - \varphi_i\frac{d\sigma}{d\tau} = f_{i_{\text{New.}}}. \tag{VI}$$

Es folgt wegen (IV) und (V), aus (III'):

$$\tfrac{1}{2}\,\sigma\,\lambda_{\alpha\beta}\,v^\alpha\,v^\beta = -r,$$

oder

$$\tfrac{1}{2}\,\mu_{\alpha\beta}\,v^\alpha\,v^\beta = -r.$$

So sehen wir hier die Aufgabe der Geometrisierung der gesamten Physik gelöst. Natürlich ist diese Lösung bloß ein Programm, das nur in gehöriger weiterer Ausarbeitung geprüft werden kann.

Kiew, den 6. April 1931.

---

† In der früheren Mitteilung (l. c.) fehlte diese Gleichung.

†† Mit diesen Werten (IV) und (V) für q^i und φ_i werden die vier Wellengleichungen (I) (in gerader Bezeichnungsweise geschrieben) zu $\sigma V = \text{div grad}\,(\Lambda V)$ und, im allgemeinen, Lösungen für V, die gewisse Randbedingungen erfüllen, nur für ausgezeichnete Wertsysteme der Parameterfunktionen σ und Λ besitzen, welche Lösungen vielleicht dem Vorhandensein in der Welt diskreter Materiefelder entsprechen werden.

Bemerkung zu meiner Arbeit: „Über die Absorption der Resonanzlinie im Quecksilberdampf bei Zumischung von Fremdgasen“*.

Von **E.-A. Neumann** in Berlin.

(Eingegangen am 29. April 1931.)

In den Ann. d. Phys. **8**, 500, 1931 hat Kunze meine Arbeit mit einer Schärfe kritisiert, die zwar wirklich einige Schwächen meiner Versuchsmethode trifft, die mir aber doch im ganzen weit übers Ziel hinauszuschießen scheint. So ist es in der Tat jedem bekannt, daß für die absorbierende Hg-Dampfschicht möglichst geringe Dicken erwünscht sind. Aber die Kunzesche Anordnung arbeitet trotzdem bei weitem nicht so viel besser als die meine mit der „etwa elfmal so großen Kammerdicke“, wie es aus Kunzes Darstellung hervorzugehen scheint. Kunze hat nämlich übersehen, daß dafür bei ihm der Hg-Dampfdruck etwa $2^1/_2$mal so groß ist wie bei mir, so daß meine wirksame Schichtdicke nur etwa viermal so groß ist wie die Kunzes. Wenn das auch auf die Absorptionslinie selbst gemäß der Fig. 6 der Kunzeschen Arbeit einen Einfluß hat, so ist für einen Vergleich der *Änderung* dieser Linie durch verschiedene Gase der Einfluß von kleinerer Größenordnung, bzw. er fällt ganz weg, wenn man in allererster Annäherung annimmt, daß die Gase keine andere als verbreiternde Wirkung haben, und sich auf den qualitativen Vergleich dieser Verbreiterungen beschränkt, wie ich es getan habe. — Ernsthafter ist der Vorwurf, ich hätte es genau so gemacht, „wie man es nicht machen darf“, indem ich die Absorption der ungestörten Linie durch die verbreiterte als ein Maß der Verbreiterung ansah. Die Methode, Emissions- und Absorptionslinie gleichzeitig zu verbreitern, ist ohne Frage schöner und liefert wegen der Linienverschiebung bei Gaszusatz bessere Daten zum Vergleich der Verbreiterung durch Edelgase. In meiner Arbeit handelte es sich aber gerade darum, Gase zu vergleichen, die möglichst verschiedenartige Wirkung auf die Resonanzemission haben, also nichtauslöschende und auslöschende. Das ist der Grund, warum ich auf die sonst sicher vorteilhaftere Kunzesche Methode verzichten mußte. Natürlich sind meine Untersuchungen nur eine erste Näherung, eben weil sie die Linienverschiebung und die Hyperfeinstruktur nicht berücksichtigen konnten. Aber diese Annäherung scheint doch recht brauchbar zu sein. Denn der

* ZS. f. Phys. **62**, 368, 1930.

Hauptteil meiner Kurven ist bei Drucken aufgenommen worden, die größenordnungsmäßig unter dem verhängnisvollen Druck in Kunzes Fig. 5 liegen, und in der Tat zeigt keine von ihnen irgendein unvorschriftsmäßiges Verhalten wie die von Kunze befürchtete Wiederzunahme der Absorption bei wachsendem Druck*. Schließlich kann auch Kunze die Erscheinungen, selbst bei seiner Beschränkung auf die Untersuchung der Wirkung von Edelgasen, nur angenähert darstellen, denn er nimmt an, daß die Gase bei gleicher Gesamtabsorption die Form der Linie in genau gleicher Weise, gemäß der Lorentzschen Theorie, ändern. Daß sie das nicht tun, geht aus ebenderselben Arbeit von Füchtbauer, Joos und Dinkelacker** hervor, der Kunze die Tatsache der verschiedenartigen Linienverschiebung entnimmt, und besonders deutlich aus den Minkowskischen Messungen an den Natrium-*D*-Linien***, die zudem sogar zeigen, daß Gase mit ähnlich starker verbreiternder Wirkung auch auf die Lage des Maximums und die Linienform einen ähnlichen Einfluß ausüben (etwa H_2 und He einerseits, Ar und N_2 andererseits). Mit anderen Worten: Was ich mir mit meiner „fehlerhaften Meßmethode" habe zuschulden kommen lassen, ist nichts als eine vereinfachende Annahme mehr, als sie Kunze gemacht hat, und diese hatte den Zweck, den Vergleich verschiedenartig auslöschend wirkender Gase zu ermöglichen. — Was die Wahl des wirksamen Stoßradius des Hg-Atoms angeht, so steht bekanntlich eine befriedigende physikalische Grundlegung dafür noch aus, und man muß sich vorläufig mit mehr oder weniger willkürlichen Annahmen darüber begnügen. Aber warum es gerade der quadratische Mittelwert zwischen den Radien des angeregten und des unangeregten Atoms sein soll, dafür ist irgendeine physikalische Begründung nicht nur nicht vorhanden, sondern scheint mir auch kaum denkbar. — Alles in allem: Kunzes Vorwürfe sind bei weitem nicht so ernst wie sie klingen. Seine Methode hat einige Vorzüge vor der meinen, sie ist dafür nur für Edelgase anwendbar, und schließlich: sie hat im Endeffekt dieselben Ergebnisse geliefert wie die meine.

---

* Abgesehen von der Luftkurve, wo dieser Anstieg aber bei zu geringen Drucken liegt, um eine andere als die von mir gegebene Erklärung zu rechtfertigen.

** C. Füchtbauer, G. Joos u. O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923.

*** R. Minkowski, ZS. f. Phys. **55**, 16, 1929.

Über exakte Intensitätsmessungen der Hessschen Ultrastrahlung.

Von **G. Hoffmann** in Halle (Saale).

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 21. April 1931.)

Bei Intensitätsmessungen der Ultrastrahlung nach der Ionisationsmethode ist für eine Steigerung der Genauigkeit nicht nur große Gasmasse, sondern auch Vollkompensation der Ladungen notwendig. Die mit der großen Zwillingsapparatur gemachten Erfahrungen werden an Kurvenmaterial demonstriert, es ergibt sich ein starker meteorologischer Einfluß auf die weiche Strahlung. Bei der harten Strahlung ist neben der Luftdruckabhängigkeit ein direkter oder indirekter Sonneneinfluß erkennbar. Das Problem eines einwandfreien Nachweises einer eventuell vorhandenen Sternzeitperiode erscheint sehr schwierig.

Die Untersuchung der zeitlichen und räumlichen Variation der Ultrastrahlung verlangt eine hinreichend exakte Intensitätsmessung, um zu sicheren Resultaten zu gelangen. Es hat sich gezeigt, daß mit Verfeinerung der Meßmethode eine erhebliche Änderung der Ergebnisse verbunden ist, stets in der Richtung einer Abnahme der Schwankungen. Das gilt sowohl bei Untersuchung sternzeitlicher oder sonnenzeitlicher Perioden, wie bei Untersuchungen, die etwa auf die Konstatierung einer Abhängigkeit der Intensität von der geographischen Breite abzielen.

Der bequemste Weg, um zu Präzisionsmessungen der Intensität zu gelangen, dürfte die Ionisationsmethode bleiben. Das für andere Zwecke unentbehrliche Zählrohrverfahren verlangt für Intensitätsmessungen sehr großes Zahlenmaterial (um den mittleren Fehler auf 1% zu reduzieren, ist die Abzählung von 10000 Ereignissen erforderlich). Bei der Ionisationsmethode dagegen kann durch Steigerung der Gasmenge, deren Ionisation gemessen wird, ohne Schwierigkeiten diese Genauigkeitsgrenze erreicht werden, wenn die elektrometrische Ladungsmessung entsprechend verfeinert ist. Dieser letztere Punkt verdient sorgfältige Berücksichtigung.

Da die Messung der Ultrastrahlung Abschirmung der Umgebungsstrahlung verlangt, die nur durch starke Metallpanzer erreichbar ist, ist bei größeren Gasmengen Kompression erforderlich*, weil sonst die Apparaturen zu schwerfällig werden. Die von den Gefäßwänden ausgehende Strahlung kann durch Einbau einer Netzanordnung weitgehend

* G. Hoffmann, ZS. f. Phys. **42**, 565, 1927.

beseitigt werden*. Es bleibt dann als störende Restionisation die durch radioaktive Verunreinigung der Elektroden oder des Füllgases bedingte α-Strahlung. Bei Anwendung von höheren Drucken (20 bis 30 Atm.) steigt die durch Ultrastrahlung entstehende Ionisation nicht proportional dem Druck, sondern bei höheren Drucken erheblich langsamer. Eine nähere Untersuchung dieser Abhängigkeit** zeigt, daß sie für Umgebungsstrahlung und Ultrastrahlung innerhalb der Meßfehler (1 bis 2%) die gleiche ist. — Die geringere Zunahme bei höherem Druck wird so zu deuten sein, daß die Gesamtionisation in wesentlichen Teilen durch weichere Strahlung, die in dem Wandmaterial ausgelöst wird, erzeugt wird. Es kann dann dieser Ionisationsanteil mit wachsendem Druck nur so lange steigen, bis die Strahlung innerhalb der zur Verfügung stehenden Gasmenge vollkommen absorbiert ist. Mangelhafte Sättigung kommt bei den üblichen Feldstärken für diese Strahlungsanteile weniger in Frage***. Die Steigerung der Meßgenauigkeit der Ultrastrahlung in den Druckgefäßen ist eine sehr erhebliche. Hierzu trägt wesentlich bei, daß der durch α-Strahlung bedingte Reststrom in einer Bombe außerordentlich klein ist. Nach den Messungen im Bergwerk ist der Reststrom nur 3% der Gesamtionisation und sehr konstant****. Seine Schwankungen fallen also für die ganzen Beobachtungen gar nicht mehr ins Gewicht. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß die Reichweite der α-Strahlen im Druckgefäß auf wenige Millimeter zusammenschrumpft und eine sehr hohe Ionenwiedervereinigung innerhalb der Kolonne vorhanden ist.

Schwankungen des Reststromes schienen mir seinerzeit der Hauptgrund für eine Grenze der Meßgenauigkeit. Das ist nach den neueren Feststellungen nicht der Fall, sondern statistische Strahlungsschwankungen bedingen Apparatunruhe. Die Ultrastrahlung entwickelt in den Druckgefäßen große Ionenmengen im Einzeleffekt. Die nähere Untersuchung dieser Vorgänge steht noch aus (Abhängigkeit vom Druck, Gefäßgröße, Richtung usw.), sie müßte recht interessante Aufschlüsse geben. Nach den bisherigen Feststellungen† ist in den Bomben mittlerer Größe mit einer statistischen Schwankung des Stundenwertes bis zu $\pm 1\%$ zu rechnen.

---

* G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **80**, 779, 1926.

** G. Hoffmann u. F. Lindholm, Gerlands Beiträge zur Geophysik **22**, 23, 1928, Heft 12.

*** Die Druckabhängigkeit ist neuerdings bis zu 170 Atm. verfolgt, wie eine kurze Notiz ersehen läßt (J. W. Broxon, Phys. Rev. **37**, 468, 1931).

**** W. S. Pforte, ZS. f. Phys. **65**, 92, 1930.

† G. Hoffmann u. W. S. Pforte, Phys. ZS. **31**, 347, 1930.

In einer Zuschrift an die Naturwissenschaften* betonten Lindholm und ich die Wichtigkeit der elektrometrischen Kompensationsmessung im Zusammenhang mit den Ionisationsmessungen mit Druckbomben, um sichere Grundlagen für weitergehende Schlüsse zu gewinnen. Sie war veranlaßt durch eine Notiz von A. Corlin**, in welcher Kurvenmaterial zur Beurteilung der Sternzeitperiode der Ultrastrahlung zusammengestellt war, gewonnen mit Apparaturen von sehr verschiedener Meßgenauigkeit und aus statistischer Verwertung von sehr verschieden ausgedehnten Meßreihen. Bei diesen Schwankungskurven ist zu unterscheiden:

I. Schwankung der harten Strahlung, am besten gemessen in mindestens 10 cm Blei oder einem anderen äquivalenten Panzer, wodurch alle Radiumeffekte der Umgebung auf 1% absorbiert werden.

A. Außerterrestrische Einflüsse können sich hier dadurch markieren, daß die Erde als Schatten werfender Körper die Intensität beeinflußt. Ferner gibt die Absorption in der Atmosphäre eine gewisse Ausblendung, so daß die Vertikale bevorzugt ist. Es sind nur über viele Stunden sich hinziehende langsame Schwankungen zu erwarten.

B. Die Intensität der Strahlung ist abhängig von der durchsetzten Gasmasse. Bei ruhender Luft wird diese Masse durch die Größe des Luftdruckes gemessen. Bei vertikalen Luftströmungen, lokaler Auflockerung der Atmosphäre, sind Abweichungen von der direkten Abhängigkeit vom Barometerstand zu erwarten.

II. Schwankung der weichen Strahlung, gemessen durch mehr oder weniger vollständige Beseitigung des Panzers, meistens in der Vertikalen. Die weiche Strahlung erscheint als Zusatzstrahlung und wird am saubersten als Differenzeffekt bei gleichzeitiger Messung der harten Strahlung registriert.

A. Außerterrestrische Einflüsse können sich bei dieser Anordnung deswegen viel schärfer markieren, weil durch die Panzeröffnungen Vorzugsrichtungen gegeben sind. Es können daher auch kurzzeitigere Effekte merklich werden.

B. Die Intensität der Strahlung ist aber nicht nur abhängig von der Masse des durchsetzten Gases, sondern auch von seinem Gehalt an radioaktiven Substanzen. Hierdurch wird eine große Komplikation in die Messungen hineingebracht.

---

* G. Hoffmann u. F. Lindholm, Die Naturwissensch. **18**, 816, 1930.
** A. Corlin, ebenda **18**, 600, 1930.

Die große Hallenser Zwillingsapparatur hat gerade in dieser letzten Hinsicht erhebliche Überraschungen gebracht. Diese Apparatur ist ebenso wie die Muottas-Muraigl-Apparatur mit Vollkompensation ausgestattet und ist daher gleichfalls weitgehend unabhängig von Elektrometerfehlern und Isolatoreinflüssen, deren Größe außerdem bequem bestimmbar ist (Registrierungen mit Über- oder Unterkompensation usw.). Sie hat gegenüber der Muottas-Muraigl-Apparatur den Vorteil, daß der Vakuum-Influenzierungskondensator vermieden ist, so daß sie noch weniger Wartung erfordert. Die mit dieser Apparatur im Laufe der letzten beiden Jahre durchgeführten, über viele Monate ohne Unterbrechung sich erstreckenden Registrierungen werden unter verschiedenen Versuchsbedingungen fortgesetzt und gestatten die Sammlung von sehr exaktem Zahlenmaterial. Über einige Ergebnisse ist in einem Vortrag vorläufig berichtet*, die Apparatur ist mit exakten Angaben über die Meßgenauigkeit beschrieben worden**. Eine weitere Arbeit wird demnächst folgen.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, auf die Überlegenheit der Vollkompensation mit Nachdruck hinzuweisen, was sich am einfachsten durchführen läßt durch Reproduktion von Kurvenmaterial. Fig. 1 gibt den Strahlungsverlauf in einer Novemberwoche des vergangenen Jahres. Die beiden Bomben standen aufrecht im Dachgeschoß des Physikalischen Instituts Halle nebeneinander***. Die eine, allerseits mit 10 cm Blei abgeschlossene Bombe hat die mit *H* bezeichnete unterste Kurve geliefert. Die vertikalen Linien sind in Abständen von sechs Stunden gezeichnet. Als Ordinatenabstand ist der Kompensationsstrom in Milliampere gewählt. Die einzelnen Stundenpunkte sind durch eine Zackenlinie verbunden, außerdem eine Mittelwertskurve nach Augenmaß hindurchgelegt. Ferner ist die Barometerkurve gezeichnet, der zugehörige Ordinatenmaßstab ist auf der rechten Figurenseite markiert. Man sieht sofort, wie die harte Strahlung spiegelbildlich zum Barometerstande verläuft. Die Abweichungen von der Mittelwertskurve liegen im allgemeinen zwischen $\pm 1\%$ und sind meistens erheblich darunter. Die starke Markierung zum Beginn der Kurve gibt diese Schwankungsbreite von $\pm 1\%$ an****. Die andere mit *W* bezeichnete

* G. Hoffmann u. W. S. Pforte, Phys. ZS. **31**, 347, 1930.

** W. S. Pforte, ZS. f. Phys. **65**, 92, 1930.

*** Wegen des äußeren Aufbaues vgl. die photographische Aufnahme in der Arbeit von Pforte.

**** Am Morgen des 11. November zwischen 2 und 4 Uhr liegt eine Abweichung unbekannten Ursprungs bis zu 2,5% vor; es besteht kein Grund, sie auszuschalten. Bei Vereinigung von Beobachtungen zu Mittelwerten bleiben solche Störstellen bei dem allgemeinen Ausgleichen der statistischen Abweichungen auch bei sehr ausgedehntem Material stark bemerkbar.

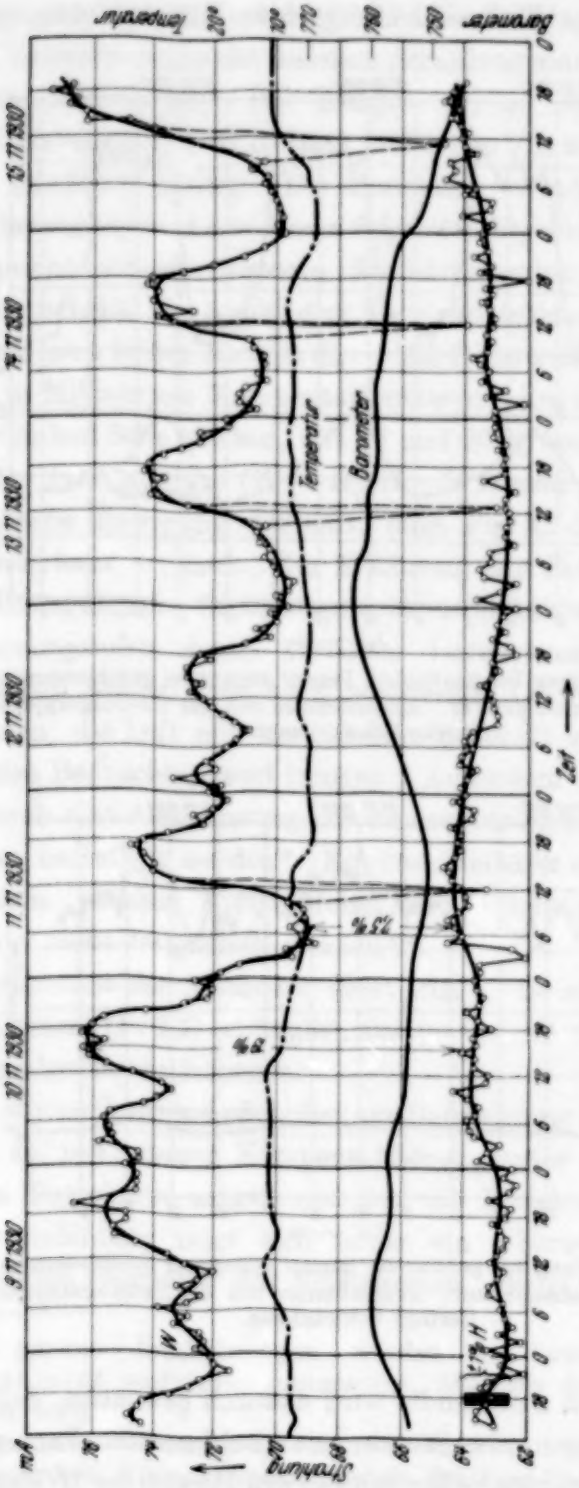


Fig. 1.

Strahlung mit geschlossenem Panzer (*H*) und Strahlung mit oben geöffnetem Panzer (*H'*), gleichzeitig registriert. Luftdruckkurve und Kurve der Außentemperatur. Aufgenommen mit der Zwillingsapparatur.

Kurve gibt die weiche Einstrahlung, gemessen mit der zweiten Bombe. Hier war der Bleipanzer oben entfernt, über der Bombe lag nur das flache Holzdach mit dünner Zinkverkleidung, freie Öffnung etwa $\pm 21^0$. Die

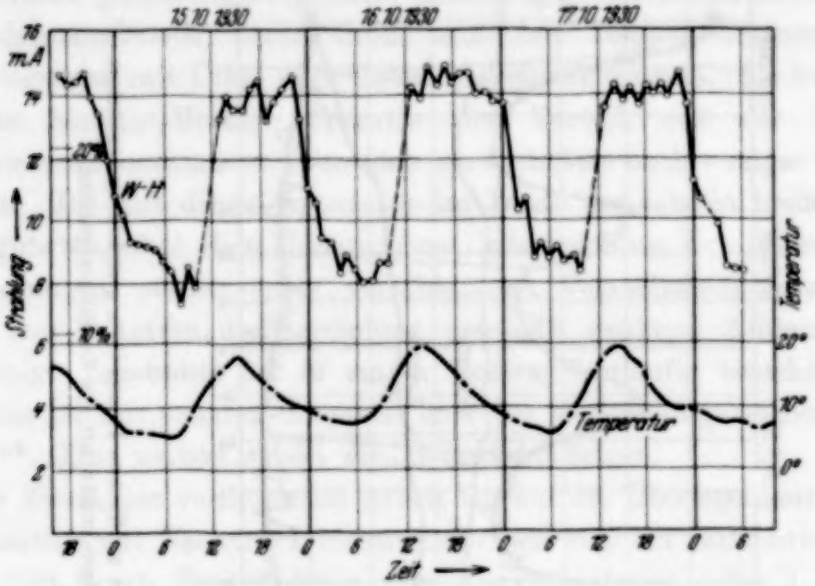


Fig. 2. Mehreinstrahlung bei geöffnetem Panzer gegenüber geschlossenem Panzer. Kurve der Außentemperatur. Aufgenommen mit der Zwillingsapparatur Starke Schwankungen.

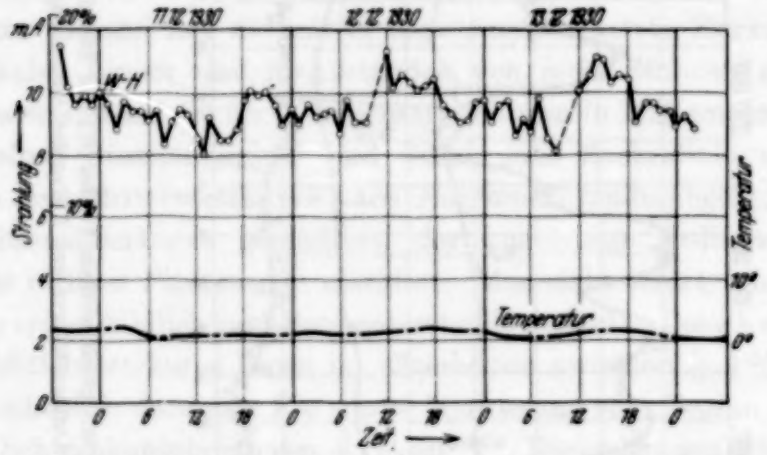


Fig. 3. Mehreinstrahlung bei geöffnetem Panzer gegenüber geschlossenem Panzer. Kurve der Außentemperatur. Aufgenommen mit der Zwillingsapparatur. Geringe Schwankung.

Beziehung der Kurven aufeinander wird dadurch gewonnen, daß mit dieser Bombe an einigen Tagen eine Stunde mit geschlossenem Panzer registriert wurde. Diese Bezugspunkte fallen dann in den Bereich der *H*-Kurve (am 11., 13., 14. und 15. um die Mittagszeit). Die durch die Differenz der beiden

Kurven gegebene Mehreinstrahlung ist sehr erheblichen, unregelmäßigen Schwankungen unterworfen. Der tiefste Wert + 7,5% liegt am Morgen des 11. November, der höchste Wert + 19% am Nachmittag des vorhergehenden Tages. Die Schwankungen der weichen Strahlung sind in enger Beziehung zu Temperaturänderungen. Die Temperatur, in Bodennähe mit einem Thermographen registriert, ist in Fig. 1 und in den Fig. 2 und 3 als ~|~|~Linie eingetragen (Maßstab rechts). Die Beziehung zwischen Strahlungs- und Temperaturbewegung wird aus diesen folgenden Figuren besonders deutlich. Fig. 2 entspricht ausgesprochenem Strahlungswetter, heitere Tage mit vollem Sonnenschein, Fig. 3 gibt drei Tage mit trübem Wetter. Als Ordinaten sind in diesen beiden Kurven direkt die Differenzeinstrahlung $(W - H)$ aufgetragen in Milliampere Kompensationsstrom. Zur näheren Orientierung sind auf der linken Seite Marken, mit 10 und 20% bezeichnet, angebracht, sie markieren das Verhältnis $(W - H)/H$. Während Fig. 2 eine sehr einfache periodische Bewegung darstellt, zeigt Fig. 3, daß die Beziehungen doch komplizierterer Art sind. Zur Erklärung der Erscheinung wird man einmal an Bewegung der Emanation und radioaktiver Stoffe in der Luft denken, hervorgerufen durch vertikale Luftströmungen bei sonnigem Wetter, daneben werden aber auch horizontale Luftbewegungen wirksam werden können, die Luft mit verschiedenem Gehalt an radioaktiven Substanzen an den Beobachtungsort bringen. Außerdem aber wird die Ultrastrahlung durch eine Auflockerung der Atmosphäre gerade in ihren weichen Komponenten beeinflußt werden*. Ein unmittelbarer einfacher Zusammenhang zwischen weicher Einstrahlung und Windrichtung und Windstärke konnte nicht festgestellt werden**.

Zur Illustration der Methodik dient Fig. 4, die einen Tagesregistrierstreifen verkleinert (1 : 2,5) widergibt, zusammen mit einer Darstellung der Verarbeitung der Beobachtungen.

Kehren wir noch einen Augenblick zur Betrachtung der harten Strahlung zurück, wie sie mit unserer Kompensationsapparatur aufgenommen wird. Die einfache Tageskurve zeigt meist nur die Beziehung zum Barometer. Bei Mittelwertsbildung zeigt sich ferner ein Überwiegen der mittleren Tagesintensitäten gegenüber den Nachtwerten. Es ist das durchaus analog

---

* Diese ganzen Erscheinungen werden in besonderer Arbeit von W. Messerschmidt ausführlich untersucht, über die demnächst Bericht gegeben werden wird.

** Die genauen Thermographenkurven und die Winddiagramme (aufgenommen mit dem Anemographen System Steffens-Hedde) wurden uns von der Wetterwarte des Flughafens Halle-Leipzig zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

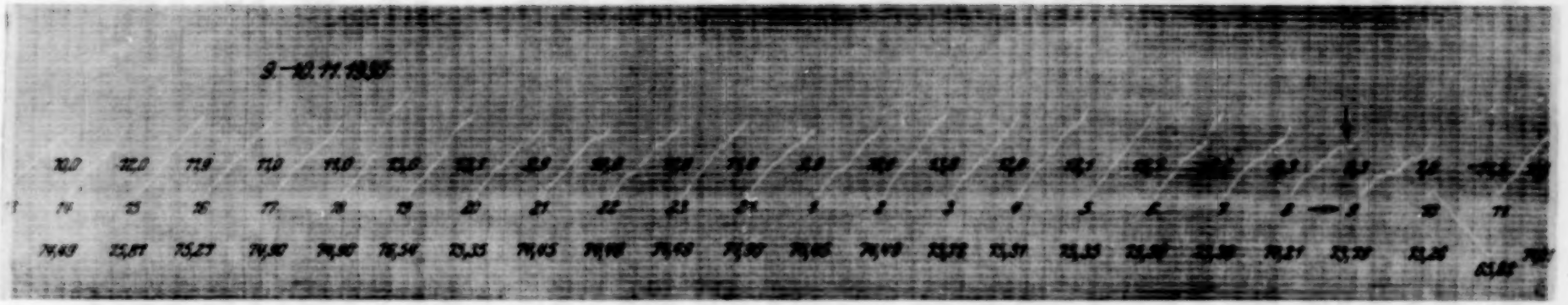


Fig. 4.

Registrierstreifen eines Tages (verkleinert 1 : 2,5). Aufnahme mit Wulfschem Einfadenelektrometer. Jede Stunde wird der Faden automatisch durch Ableitung in die Ausgangsstellung zurückgeführt. Kompensationsstrom 70,40 mA, festgehalten durch Kompensation gegen Normalelement. Überwiegen der Strahlung entspricht Aufwärtsbewegung in der Kurve.

Eichung: **Am 10. November 8^h 45′ ist durch vorübergehende Auskupplung, Vordrehung um drei Umdrehungen und Zurückdrehung der Kompensationswalze der Elektrometerfaden für kurze Zeit verlagert. Der Eichpunkt ist durch Pfeil markiert. Die Größe dieser Verlagerung (8,6 Skalenteile) läßt zusammen mit der normalen Drehgeschwindigkeit der Walze (eine Umdrehung in genau einer Minute) den Wert einer Elektrometerbewegung von einem Skalenteil pro Stunde in mA berechnen. Ein Skalenteil pro Stunde = 0,408 mA.**

Messung der Mehreinstrahlung: **Am 10. November war von 10^h bis 11^h der Panzer ganz geschlossen. Der verringerten Strahlung entspricht ein Überwiegen der Kompensation und die Stundenbewegung ist abwärts gerichtet.**

Außer den Stundenwerten sind die Stundenbewegungen in Skalenteilen und die gesamte Strahlungsintensität in mA angegeben.

den Beobachtungen auf Muottas Muraigl*. Man kann bei dieser Erscheinung entweder an einen direkten Einfluß der Sonne denken** oder aber die Strahlungsänderung bedingt annehmen durch Auflockerung der Atmosphäre. Vergleiche dazu meine Beobachtungen auf Muottas Muraigl vom Herbst 1927***. Die aus dieser Publikation entnommene Fig. 5 gibt die Strahlung hinter 10 cm Blei am 18. und 20. Oktober. Die Kurve am 18. Oktober wie auch die Mittelwertskurve vom 17. bis 25. Oktober (Fig. 6)

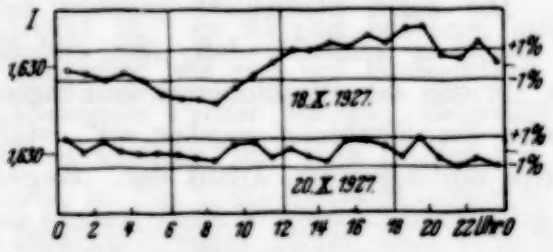


Fig. 5. Harte Strahlung auf Muottas Muraigl (2456 m). Panzer: 10 cm Blei.

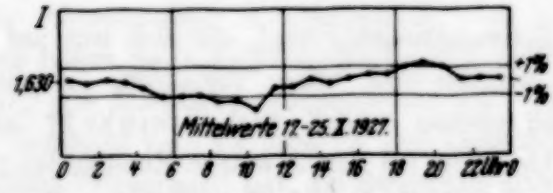


Fig. 6. Harte Strahlung auf Muottas Muraigl.

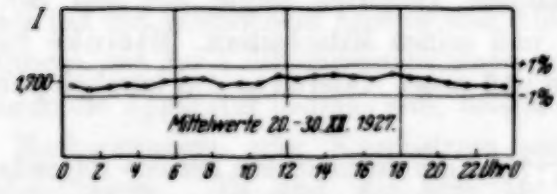


Fig. 7. Harte Strahlung auf Muottas Muraigl.

zeigt ein Maximum in den Nachmittagsstunden. Hier würde an einen Erwärmungseffekt zu denken sein, während die Kurve meiner Mittelwerte Weihnachten 1927 (Fig. 7) einen symmetrischeren Verlauf gegenüber der Mittagslinie zeigt. Wegen der Kleinheit des Effektes sind die Messungen

* F. Lindholm, Gerlands Beiträge zur Geophysik **26**, 416, 1930.

** V. F. Hess, Die Naturwissensch. **18**, 1094, 1930; Nature, January 3, 1931.

*** G. Hoffmann u. F. Lindholm, Gerlands Beiträge zur Geophysik **20**, 12, 1928.

außerordentlich schwierig, kommen aber doch in den Mittelwertsbildungen deutlich zum Ausdruck*.

Sternzeitperiode. In Lindholms Kurven und meinen Kurven ist der Einfluß von Luftdruck, Sonne und Gehalt der Atmosphäre an radioaktiven Substanzen unmittelbar ersichtlich. Demgegenüber war es nicht möglich, einen deutlichen Gang nach Sternzeit festzustellen. Trotzdem kann ein Zusammenhang mit der Materieverteilung im Weltenraum existieren, aber ich halte die bisher gegebenen Schwankungskurven nicht für beweiskräftig. Die durch Steinke** kürzlich publizierten Mittelwertskurven, aus denen er schließt, daß „der endgültige Beweis für eine sternzeitliche Periode der Strahlungsschwankungen und damit für die kosmische Natur der Strahlung gegeben sei", stellen das Ergebnis einer außerordentlich umfangreichen Arbeit dar. Regener schließt sich in einem kürzlich gehaltenen Vortrag*** dieser Ansicht an, während Millikan**** bei Annahme einer gleichmäßigen Strahlungsverteilung und Entstehung im interstellaren Raum auf Grund seiner eigenen Messungen stehen bleibt.

Meine ersten Schwankungskurven†, die sich nur auf die harte Komponente beziehen, zeigten sehr wenig Variation, die ganz innerhalb der Meßfehler lag, und ebenso schloß auch Steinke†† aus seinen Beobachtungen November 1926, bei denen weiche Einstrahlung hinzugenommen war, auf Konstanz innerhalb der Meßgenauigkeit. Corlin machte dann darauf aufmerksam, daß doch ein Rest von Schwankung in dieser Kurve von Steinke analoges Verhalten zeigte mit den Schwankungskurven von Kolhörster und seinen Mitarbeitern. Steinke hat diese Deutung dann angenommen und neues Material in den kürzlich publizierten Kurven hinzugetragen.

Nach Corlin††† hat die sternzeitliche Periode folgende Charakteristika: Maxima um 0 Uhr, 6 Uhr, 12 bis 16 Uhr, 20 bis 21 Uhr; Minima zwischen 8 bis 12 und 18 bis 19 Uhr Sternzeit.

---

* Diese Beziehungen werden hier in Halle von W. S. Pforte zurzeit eingehend untersucht. Im Hochgebirge kommt der Effekt leichter zum Vorschein, weil dort von vornherein mit geringen Barometerschwankungen zu rechnen ist.

** E. Steinke, ZS. f. Phys. **64**, 48, 1930.

*** E. Regener, Elektrot. ZS. **52**, 47, 1931.

**** R. A. Millikan, Phys. Rev. **36**, 1595, 1931.

† G. Hoffmann, Phys. ZS. **26**, 40, 1925.

†† E. Steinke, ZS. f. Phys. **42**, 570, 1927.

††† A. Corlin, Die Naturwissensch. **18**, 600, 1930; vgl. auch A. Corlin, ebenda **19**, 37, 1931.

Es ist natürlich von größtem Interesse, diese Fundamentalkurve genauer zu untersuchen. Was mich zunächst hindert, an die Realität der hierdurch festgelegten Form zu glauben, sind folgende Umstände:

1. Das zugrunde liegende Ausgangszahlenmaterial zeigt erhebliche Stundenwertschwankungen, auch da, wo keine solchen Schwankungen auftreten sollten.

Zur Illustration dient die Fig. 8, die nach der neuesten Publikation* Steinkes gezeichnet ist, in der das gesamte Zahlenmaterial eines Jahres tabellarisch abgedruckt ist. Es ist eine beliebige, möglichst ungestörte Zahlenreihe herausgegriffen, die sich auf Beobachtung der harten Komponente mit geschlossenem Panzer bezieht. Beigefügt ist der ebenfalls mitangegebene Barometerstand, und zum Beginn der Kurve ist ebenso wie an der *H*-Kurve in Fig. 1 die Schwankungsgröße $\pm 1\%$ markiert. Sie gibt also den gleichen Vorgang wieder, denn es ist nicht anzunehmen, daß sich die harte Komponente der durchdringenden Strahlung in Königsberg irgendwie anders verhält wie in Halle. Nun zeigt zwar die Kurve auch deutlich die Abhängigkeit der Strahlung vom Luftdruck, aber es dürfte doch schwer fallen, nach Augenmaß eine Mittelwertskurve hindurchzulegen. Dazu sind die Einzelabweichungen viel zu groß. Ferner ist auffällig, daß um Mitternacht vom 10. zum 11. Juli zwar der Luftdruck schon fast den Maximalwert 770 erreicht hat, die Strahlung aber mehrere Stunden später erst auf den tiefsten Wert fällt. Überhaupt zeigt die ganze Kurve starke Singularitäten, z. B. liegt der Abend des 9. Juli sehr hoch und der Morgen des 10. Juli extrem tief mit plötzlichem Anstieg und Abfall. Nach meinen ganzen Beobachtungen mit der Vollkompensationsapparatur können diese Anomalien nur durch die Apparatur bedingt sein, mögen das nun elastische oder elektrische Nachwirkungen oder Kriechstrom sein, das wird sich schwer entscheiden lassen. Es sind die Apparaturfehler ohne Vollkompensation nicht zu unterschätzen.

2. Aber die harte Komponente kann nach allen Überlegungen und Ergebnissen gar keine kurzzeitigen Schwankungen zeigen, und für die Corlin- und Steinkeschen Schwankungskurven nach Sternzeit spielt die weiche Strahlung die Hauptrolle. Zeichnet man nun nach dem gleichen Zahlenmaterial die Schwankungskurven bei geöffneter Apparatur, so ergibt sich Fig. 9, unten ist wieder die Barometerkurve gezeichnet. Es

* E. G. Steinke, Schriften der Königsberger Gelehrten Gesellschaft 7, Heft 3, 1930, naturw. Kl. Ich gehe nur auf das Steinkesche Material ein, da dieses das exakteste darstellt.

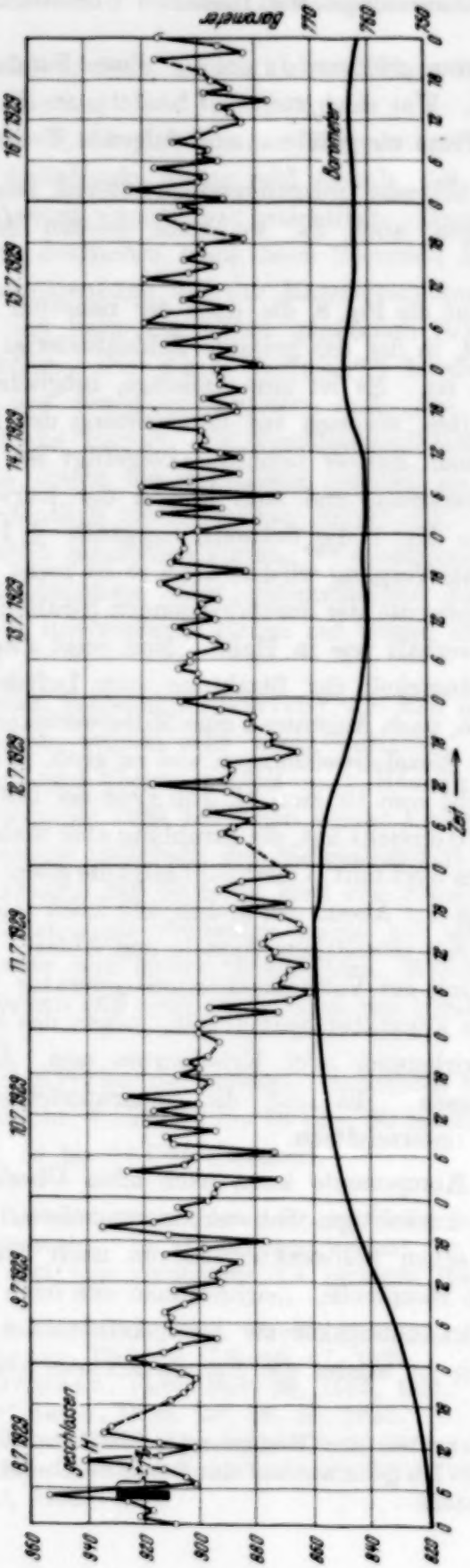


Fig. 8.

Strahlung aufgenommen mit geschlossenem Panzer. Luftdruckkurve.

Steinke, Königsberg.

fällt sofort auf, daß die weiche Strahlung keine stärkeren Schwankungsamplituden zeigt wie die harte Komponente und man wird zu der Annahme geführt, daß für die Schwankungen wesentlich dieselben Ursachen verantwortlich sind*. Dies Verhalten überträgt sich auch auf die Mittelwertskurven**, harte wie weiche Strahlung haben dieselbe Unruhe. Die sternzeitliche Kurve ergibt sich dann nach Steinke durch Subtraktion seiner Kurven $W - H$. Die Maxima und Minima der sternzeitlichen Kurven sind entsprechend in gleicher Stärke durch die Abweichungen der W- wie der H-Kurve von der Geraden bedingt. Das sollte nach meinen Erfahrungen durchaus nicht der Fall sein, denn die Schwankungen von H sind im wesentlichen durch Luftdruckänderungen bedingt, und die Sternzeitkurven sollten aus der mit einer Luftdruckkorrektion versehenen W-Kurve allein sich ermitteln lassen.

3. Macht man sich schließlich von allen diesen Einwendungen frei und betrachtet das gesamte, von Steinke mit größter Sorgfalt und Mühe zusammengetragene Material vom statistischen Standpunkt unter der Annahme, daß alle Einzelfehler der Beobachtung bei genügender Summation herausfallen, so ergibt sich dann doch noch der Einwand, daß die publizierten Mittelwertskurven mit wachsender Stundenzahl nicht immer klarer zu wahren Sternzeitkurven konvergieren, sondern mit starken Abweichungen behaftet bleiben.

Es bleibt die bemerkenswerte Tatsache, daß von radioaktiven Einflüssen in den Königsberger Kurven kaum etwas*** zu merken ist, während sie sowohl in Muottas Muraigl wie in Halle in der weichen Strahlung sehr deutlich hervortreten. Es muß dies offenbar mit Klima- und Bodenbeschaffenheit oder Apparataufstellung zusammenhängen.

Hiermit in Verbindung steht die Frage, ob für das unterschiedliche Verhalten der Apparaturen die Erklärung von Steinke****, daß eine verschiedene Spektralempfindlichkeit vorliegt, haltbar ist. Wären die großen Druckapparaturen auf weiche Strahlen unempfindlich, so müßten sie

---

* In bezug auf die Schwankung der Stundenwerte weist die Apparatur von 1930 keine wesentliche Veränderung gegenüber der Trommelapparatur auf (vgl. die Kurvenunruhe in der damaligen Arbeit, E. Steinke, ZS. f. Phys. **42**, 570, 1927).

** E. Steinke, ZS. f. Phys. **64**, 48, 1930.

*** An einigen mit S bezeichneten Schneetagen sind freilich auch Anomalien beobachtet worden.

**** E. Steinke, ZS. f. Phys. **64**, 48, 1930.

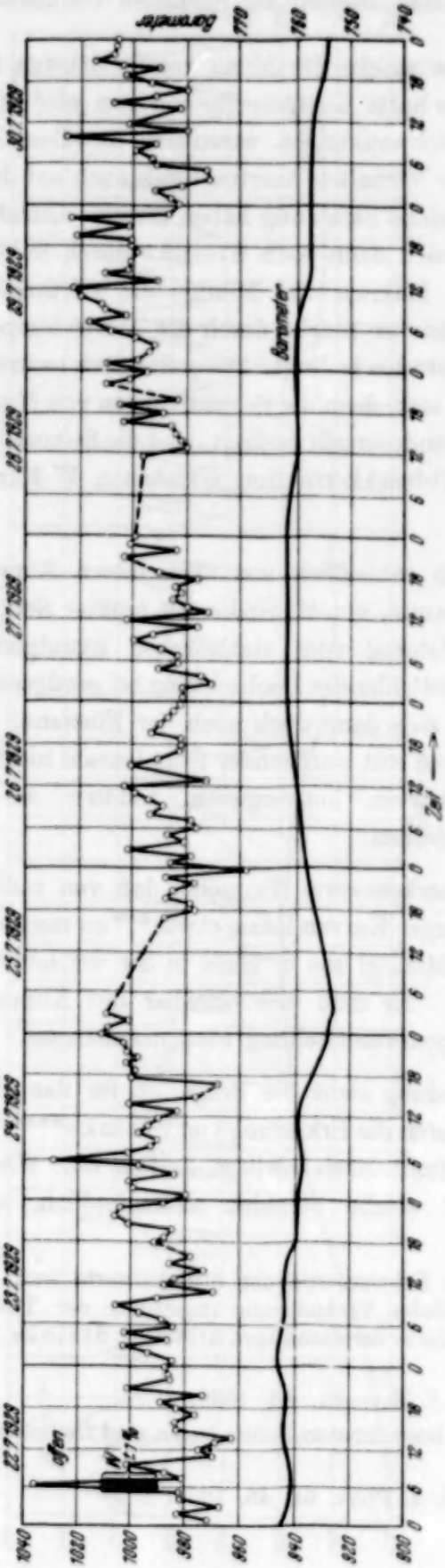


Fig. 9.

Strahlung aufgenommen mit oben geöffnetem Panzer. Luftdruckkurve.

Steinke, Königsberg.

auf Radiumstrahlung wenig reagieren. Das ist aber, wie oben erwähnt, durchaus nicht der Fall. Genauer gibt hierüber die schon zu Beginn dieser Darstellung erwähnte Untersuchung Auskunft über die Druckabhängigkeit der Ionisation einmal für weiche Umgebungsstrahlung, dann für Ultrastrahlung, die innerhalb der Meßfehler gleich ist. Steinke schließt auf gute Empfindlichkeit für weiche Strahlung aus hohem Barometereffekt und stellt hier den Trommelapparat, den er zu den Messungen November 1926 benutzt hat, an die Spitze. Diese Trommel hatte ich seinerzeit aus Mitteln des Kaiser-Wilhelm-Instituts angeschafft zur Untersuchung der Streustrahlung im Wasser*. Sie steht jetzt in Halle mit fortlaufenden Registrierungen. Die Trommel hat Bodenplatten von 3,5 mm Messing, während bei den in Halle bei der Zwillingsapparatur benutzten Bomben die Dicke der Stahlkuppel zu 7 bis 10 mm zu rechnen ist. Es ist nicht abzusehen, wie diese Unterschiede irgendwie wesentlich die Ergebnisse beeinflussen können.

Die ganze Frage nach der Sternzeitperiode ist offenbar im jetzigen Stadium der Forschung ein sehr schwieriges Problem geworden. Groß können die Schwankungen nach Sternzeit an bequem zugänglichen Orten nicht sein. Die harte Strahlung zeigt den Sonneneinfluß, ob außerdem noch eine sternzeitliche Periode besteht, kann aus den vorhandenen Messungen noch nicht entschieden werden. Die Erforschung der weichen Strahlung verlangt eine sorgfältige Untersuchung der radioaktiven Einflüsse. Selbst auf abgelegene Inseln kann der Wind Emanation tragen, und auf die Berggipfel weht oft die Luft aus den Tälern herauf. Es muß daher mit der Ultrastrahlungsmessung eine fortlaufende Beobachtung des Emanationsgehaltes der Luft parallel gehen, wie dies zurzeit hier geschieht. In gleicher Weise hat auch schon Hess** Beobachtungen durchführen lassen. Sollte dann in der Tat bei Beobachtung aller Nebeneinflüsse eine Sternzeitkurve der weichen Strahlung sich ergeben, die die früher erwähnten charakteristischen Maxima und Minima aufweist, so wäre dies als ein sehr glückliches Zusammentreffen anzusehen. Eine Entscheidung erwarte ich freilich nur von sehr ausführlichen Meßreihen, die an vollkompensierten Apparaten ausgeführt sind. Aus der Tatsache, daß mit Verfeinerung der Meßwerkzeuge die Schwankungen abnehmen, den Schluß zu ziehen, daß solche gar nicht vorhanden sind, wäre voreilig. Andererseits ist die Festlegung einer wahren kosmischen Strahlungskurve eine neue

* G. Hoffmann, Phys. ZS. **27**, 291, 1926.
** W. Kosmath, Gerlands Beiträge zur Geophysik **25**, 95, 1930.

selbständige Leistung, denn die alten Angaben sind durch Meßfehler gestört. Es ist aber ein recht mühsames Problem, das nur durch Zusammenwirken sich lösen lassen wird.

Für die vorliegende Untersuchung wurde die große Zwillingsapparatur benutzt, deren Bau durch die Unterstützung seitens der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ermöglicht wurde. Diese Apparatur ist auch von W. S. Pforte bei mehreren Publikationen verwandt worden und sie ist in dauerndem Betriebe. Ich spreche der Notgemeinschaft auch an dieser Stelle meinen allerbesten Dank aus für die Gewährung der Mittel.

Halle a. S., den 14. April 1931.

Ein neuer Vakuumflußspatspektrograph.

Von **G. Cario** und **H. D. Schmidt-Ott** in Göttingen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 31. März 1931.)

Ein Flußspatvakuumspektrograph wird beschrieben, dessen optische Teile so klein dimensioniert sind, daß sie aus dem im Handel erhältlichen Flußspat hergestellt werden können. Lichtstärke und Auflösungsvermögen eines solchen Spektrographen genügen den üblichen Anforderungen. Die mechanische Ausführung ist einfach. Die Herstellungskosten sind sehr gering. Die Justierung kann unabhängig von der Vakuumapparatur in Luft mit Al-Funkenspektrum ausgeführt werden. Das Arbeiten mit dem Apparat ist daher sehr bequem.

Bei spektroskopischen Untersuchungen im Wellenlängengebiet von 1300 bis etwa 2000 Å ist es üblich, neben Gitterspektrographen Prismenspektrographen mit Flußspatoptik zu verwenden. Leider ist es heutzutage fast unmöglich, größere optisch einwandfreie Stücke aus diesem Material zu beschaffen, so daß man auf den Bau von Prismenspektrographen der normalen Dimension meist verzichten muß. Wesentlich leichter läßt sich jedoch einwandfreies Flußspatmaterial in kleineren Dimensionen beschaffen, wie z. B. die ständige Verwendung von Flußspatlinsen für die besseren Mikroskopobjektive beweist. Es liegt also nahe, sich beim Bau neuer Vakuumflußspatspektrographen auf die Verwendung des leicht beschaffbaren Flußspatmaterials zu beschränken, zumal bei geeigneter Konstruktion des Instruments die normalen Ansprüche an Lichtstärke, Dispersion und Auflösungsvermögen befriedigt werden können. Auf Grund dieser Überlegung wurde für die Untersuchung von Absorptionsspektren ein kleiner Vakuumflußspatspektrograph gebaut, dessen Konstruktion und Leistungen im folgenden beschrieben werden sollen.

Beim Bau eines solchen Flußspatspektrographen sind also von vornherein die maximalen Dimensionen für Linsen und Prismen festgelegt. Die Erfahrung zeigt, daß sich Linsen von 10 bis 14 mm Durchmesser und Prismen von 10 bis 12 mm Seitenlänge und 8 mm Höhe relativ leicht in optisch einwandfreier Qualität beschaffen lassen. Dementsprechend beschränkten wir den Durchmesser der Linsen auf 8 mm, der eine gute Ausnutzung der Prismen gestattet. Werden bestimmte Forderungen an die Lichtstärke gestellt, so ergibt sich daraus gleichzeitig die maximal zulässige Brennweite der Kameralinse. Weiter ist auch die Linienbreite nach Rayleigh $b = 1{,}22\,\frac{\lambda \cdot f}{d}$ festgelegt, d. h. daß im Schumanngebiet die Linienschärfe

etwa drei- bis viermal größer ist als im Sichtbaren. Verlangt man eine Linienbreite z. B. von $b = {}^1/_{50}$ mm bei $\lambda = 1750$ Å und 7 mm freier Öffnung d des Objektivs, so darf die Brennweite f bis zu 1 m Länge betragen. Eine höhere Schärfe der Linien zu verlangen, ist überflüssig, da das normale photographische Plattenmaterial infolge der Korngröße diese doch nicht wiedergeben würde. Die gewünschte Dispersion wird man also unter diesen Umständen hauptsächlich durch Variation der Prismenzahl erreichen können. Kann man, wie bei manchen Emissionsspektren, auf große Lichtstärke des Instruments verzichten, so wird man mit Kamerabrennweiten von 1 m und Einbau von drei oder vier Prismen Flußspatspektrographen von sehr hohem nutzbaren Auflösungsvermögen mit verhältnismäßig sehr geringen Kosten herstellen können*.

Fig. 1.

Für die Untersuchung von Absorptionsspektren, die der eine von uns** kürzlich durchgeführt hat, war es wünschenswert, ein Instrument mittlerer Lichtstärke und kleiner Dispersion zu verwenden. Dementsprechend wurde die Brennweite $f_D = 100$ mm gewählt und ein 60°-Prisma eingebaut. Das photographisch erreichbare Auflösungsvermögen ist besonders im Vergleich zu den üblichen Gitterspektrographen noch recht beachtlich, wie man z. B. aus der beigegebenen Vergrößerung des Stickstoffdubletts bei 1742,81 und 1745,35 Å ersehen kann (Fig. 1).

Da mithin die Beschaffung des Flußspatmaterials keine unüberwindbaren Schwierigkeiten und daher auch nur geringe Kosten macht, wurde auch die mechanische Ausführung so gewählt, daß sie dementsprechend billig und in jeder Werkstätte mit einfachen Mitteln herzustellen ist. Beim Gebrauch eines solchen Instruments ist vor allem wichtig, daß durch das Arbeiten im Vakuum keine zusätzlichen Schwierigkeiten gegenüber der Arbeit mit Quarz- oder Glasspektrographen sich ergeben. Der Apparat muß also leicht justierbar sein. Eine näherungsweise Durchrechnung zeigt, wie die experimentelle Erfahrung bestätigt, daß man bei geeigneter Wahl des Abstandes Spalt–Kollimatorlinse und der Minimumstellung des Prismas eine recht vollkommene Ebnung des Spektrums erzielen kann. Dementsprechend empfiehlt es sich, die Justierung zunächst im Gebiet

* Die üblichen Glas- und Quarzspektrographen haben meist hohe Lichtstärke. Ihr Auflösungsvermögen kann aber infolge der Größe des Plattenkorns nicht entfernt ausgenutzt werden.

** H. D. Schmidt-Ott, im gleichen Heft.

1850 bis 3500 Å mit Aluminiumfunken in Luft auszuführen. Damit erhält man dann gleichzeitig eine für viele Zwecke genügende Justierung des Gebietes 1850 bis 1450 Å. Es wurde also der ganze Spektrograph auf einer Grundplatte aus Messing aufgebaut, auf der er in der angegebenen Weise an beliebiger Stelle im Laboratorium justiert werden kann. Dieses Spektrographensystem kann nun als ein ganzes, in sich starres System (Fig. 2 und 3) in ein zylindrisches, evakuierbares Rohr eingeschoben werden, das auf

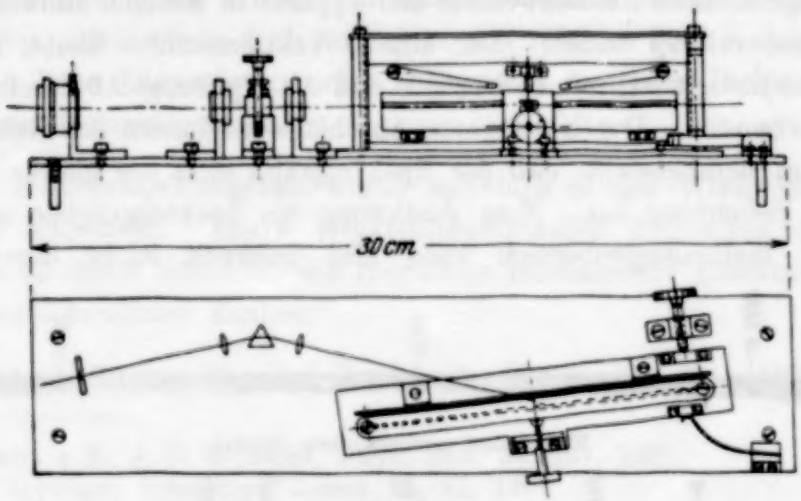


Fig. 2.

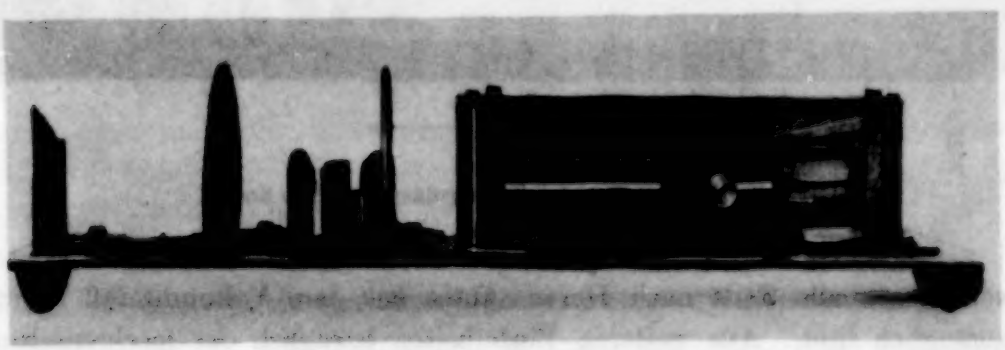
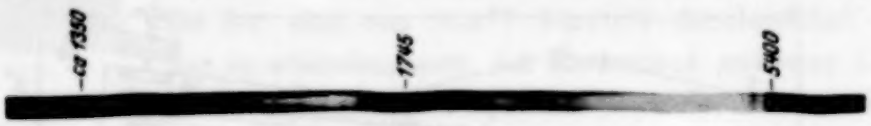


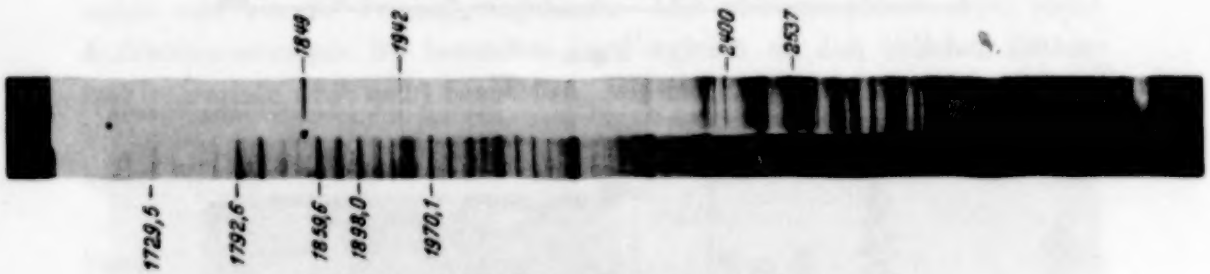
Fig. 3.

der einen Endfläche verschlossen ist durch eine Messingplatte mit einem Rohrstutzen, durch den die Beleuchtung des Spektrographenspaltes erfolgt. Der Abschluß auf der anderen Seite geschieht durch eine aufgeschliffene Messingplatte. Zur Dichtung dient ein Gummiring, wie er in passender Größe überall für Weck-Konservengläser käuflich zu haben ist. Zum Evakuieren ist oben ein weites Messingrohr eingesetzt, das durch Kittung oder Schliff mit der Pumpenleitung verbunden werden kann. Änderungen der Justierung und der Spaltweite können nur in Luft nach Herausnahme

aus dem Vakuumgefäß erfolgen. Um die einmal gefundene Justierung nicht zu gefährden, wurde weitgehend auf die Verstellbarkeit der einzelnen Elemente durch Trieb oder Stellschraube verzichtet. Dagegen ist es möglich, die photographische Platte durch einen magnetisch von außen betätigten Mechanismus sechsmal zu verschieben, so daß insgesamt sieben Aufnahmen auf einer Platte und mit einmaligem Evakuieren hergestellt werden können. Bei den geringen Dimensionen des Apparates ist es außerdem möglich, nach Plattenwechsel den Apparat in wenigen Minuten wieder aufnahmebereit zu haben. Der äußere Vakuummantel bleibt, nachdem er einmal justiert ist, mit Lichtquelle und Absorptionsgefäß durch Kittung starr verbunden. Durch geeignete Anschläge im Innern des Rohres wird außerdem sichergestellt, daß der Spektrograph stets die gleiche Stellung bei der Belichtung hat. Eine Justierung des Spektrographen auf einen anderen Wellenlängenbereich kann also jederzeit leicht durchgeführt



Wasserstoffspektrum (Orig.-Größe).



CO-Banden und Hg-Linien (Vergrößerung 3fach linear).

Fig. 4.

werden, da alle Teile nach Herausnahme aus dem Vakuumgefäß leicht zugänglich sind. Alle weiteren Einzelheiten bezüglich der mechanischen Ausführung sind aus den Fig. 2 und 3 ersichtlich.

Die Durchlässigkeit des verwandten Flußspats genügte, um Spektren bis zu 1330 Å aufzunehmen. Für noch kürzere Wellenlängen dürfte es sich empfehlen, den Prismenwinkel kleiner als 60^0 zu wählen. In Fig. 4 sind einige Spektren wiedergegeben, die einen Aufschluß geben über Dispersion und Leistung des Apparates.

Für das Studium von Absorptionsspektren erwies sich ein Quarzglasgefäß als zweckmäßig, wie es der eine von uns* kürzlich beschrieben

* H. D. Schmidt-Ott, l. c.

hat. Bei Zimmertemperatur sind solche Zellen bis 1490 Å gut brauchbar. Bei Temperaturen von 800° sind die Gefäße noch bis zu Wellenlängen von 1670 Å durchlässig.

Auf Grund der Erfahrungen, die mit dem hier beschriebenen Instrument bei verschiedenen Arbeiten* gemacht wurden, und der Tatsache, daß kristalliner Quarz nach Lyman** bei 20 mm Schichtdicke bis 1600 Å durchsichtig ist, scheint es auch aussichtsreich, ein entsprechendes Instrument mit einem Prisma aus ausgesuchtem kristallinen Quarz*** zu versehen. Man würde dann im Gebiet von 1600 bis 2000 Å eine außerordentlich hohe Dispersion erzielen. Versuche in dieser Richtung sind im hiesigen Institut geplant.

Der Flußspatspektrograph wurde mehrfach in den Werkstätten des Instituts hergestellt. Herrn Werkstättenvorsteher Schrader möchten wir auch an dieser Stelle für die sorgfältige mechanische Ausführung des Instruments herzlichst danken.

Göttingen, Zweites Physikal. Institut der Universität, März 1931.

---

* Siehe z. B. J. G. Winans, Phys. Rev. **37**, 107, 1931.
** T. Lyman, Astrophys. Journ. **25**, 45, 1907.
*** Vgl. F. Zernicke, Physica **8**, 81, 1928.

Über kontinuierliche Absorptionsspektra der gasförmigen Alkalihalogenide im Ultraviolett.

Von **H. D. Schmidt-Ott** in Göttingen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 31. März 1931.)

Es wird mit Hilfe einer neuen Methode, die auch zur Untersuchung schwerflüchtiger Substanzen im Vakuumultraviolett geeignet ist, die Absorption gasförmiger Alkalihalogenide im Ultraviolett untersucht. Die gefundenen kontinuierlichen Spektra werden aufbauend auf eine Arbeit von Franck, Kuhn und Rollefson jeweils einem photochemischen Dissoziationsprozeß in einem Elementarakt zugeordnet, wobei das Alkaliatom in verschiedenen Anregungszuständen, das Halogenatom in einem der Dublettzustände des Grundniveaus sich befinden kann.

In der Franck-Condonschen Theorie* wird die Wahrscheinlichkeit der Übertragung von Schwingungsenergie bei Elektronenübergängen von Molekülen behandelt. Danach hat man sich den Vorgang der Lichtabsorption von Gasmolekülen so vorzustellen, daß das Licht primär einen Elektronenübergang bewirkt, durch den die Bindungskräfte des Moleküls geändert werden können. Wenn man annimmt, daß der Elektronensprung so rasch erfolgt, daß die schweren Atome während der Übergangszeit ihre gegenseitige Lage nicht verändern, so wird den Kernen im Augenblick des Elektronensprunges ein Betrag an potentieller Energie übermittelt, dessen Größe von dem Verlauf der Potentialkurven abhängig ist. Man findet das Maximum der Übergangswahrscheinlichkeit für nichtschwingende Moleküle, indem man von dem Potentialminimum des Grundzustandes zu der Stelle gleichen Kernabstandes auf der Potentialkurve des angeregten Zustandes übergeht, d. h. herauflotet. Da sich bei Absorptionsversuchen stets die meisten Moleküle in nichtschwingenden oder untersten Schwingungszuständen befinden, so wird die Länge dieses Lotes stets in guter Annäherung den $h\nu$-Betrag des Absorptionsmaximums geben. Je lockerer die Bindungsfestigkeit des angeregten Zustandes ist, d. h. zu je größeren Kernabständen die Potentialkurve des angeregten Zustandes verschoben ist, desto höhere Potentialwerte können auf ihr erreicht werden. Wird die potentielle Energie hinreichend stark, so kann sie die Dissoziationsarbeit des angeregten Zustandes übersteigen. Das Maximum der Absorption liegt in diesem Falle im Kontinuum, und zwar um so weiter vom Beginn

* J. Franck, ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926; E. U. Condon, Phys. Rev. **32**, 858, 1928.

des Kontinuums (Bandenkonvergenzstelle) entfernt, je stärker die Verschiebung der Potentialkurve des angeregten Zustandes nach größeren Kernabständen ist.

Durch eine Anzahl von Arbeiten ist gezeigt worden, daß derartige Dissoziationsprozesse durch Lichtabsorption bei allen Molekülsorten auftreten, bei denen eine starke Auflockerung der Bindung mit dem Elektronensprung verknüpft ist. Bei den gasförmigen Alkalihalogeniden beobachtete Terenin* zuerst durch Bestrahlung von Na J-Dampf mit kurzwelligem Licht ein Fluoreszenzleuchten der *D*-Linien und der Linie 3302 des Natriums. Die Erscheinung wurde von ihm gedeutet als durch Lichtabsorption bedingter Zerfall des Na J-Moleküls in Atome, wobei das Na-Atom sich im angeregten Zustand befindet. Kondratjew** erbrachte den Beweis, daß der Prozeß unabhängig von Stößen in einem Elementarakt der Lichtabsorption entsprechend der obigen Auffassung stattfindet. In einer Arbeit von Franck, Kuhn und Rollefson*** wurden dann die Dissoziationsprozesse bei Alkalihalogeniden genauer untersucht und unter einheitlichen Gesichtspunkten gedeutet. Nach dieser und späteren Arbeiten von Sommermeyer**** und Kuhn† ergibt sich von dem Zustandekommen der kontinuierlichen Absorptionsspektren folgendes Bild:

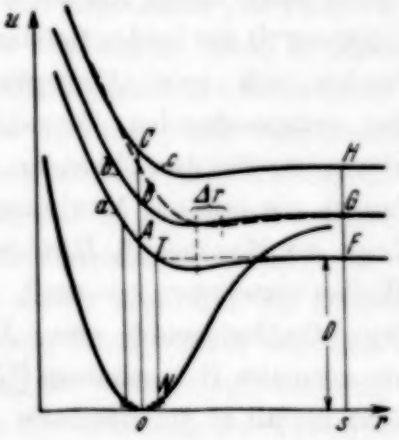


Fig. 1.

Es mögen, wie in Fig. 1 dargestellt ist, für ein Molekül eine Reihe von Anregungszuständen ohne merkliche Potentialminima, also mit praktisch reinen Abstoßungskurven *a*, *b*, *c*, existieren. Die Potentialkurven der angeregten Zustände geben asymptotisch in die verschiedenen Energieniveaus *F*, *G*, *H* der freien Atome über, so daß die Strecken *SF*, *SG*, *SH* die Summe von der Dissoziationswärme *D* des normalen Moleküls und den verschiedenen Anregungsenergien der Atome darstellen††. Die nicht-

---

* A. Terenin, ZS. f. Phys. **37**, 98, 1926.
** V. Kondratjew, ebenda **39**, 191, 1926.
*** J. Franck, H. Kuhn u. C. Rollefson, ebenda **43**, 155, 1927.
**** K. Sommermeyer, ebenda **56**, 548, 1929.
† H. Kuhn, ebenda **63**, 458, 1930.
†† *SF*, *SG* und *SH* würden den Konvergenzfrequenzen der Absorptionsbandensysteme entsprechen, die vom nichtschwingenden Grundzustand ausgehen. Die starke Verschiebung der Kurven gegeneinander bewirkt aber hier,

schwingenden und in untersten Schwingungszuständen befindlichen Moleküle erzeugen dann Absorptionsmaxima, deren $h\nu$-Beträge durch die Strecken OA, OB und OC gegeben sind. Wenn die verschiedenen Kurven ähnlichen Verlauf haben, so werden die Frequenzdifferenzen AB, BC der Maxima ungefähr die Größen der Differenzen FG, GH der Atomterme haben. Dadurch ergibt sich ein Anhaltspunkt für die Zuordnung der verschiedenen Maxima. Franck, Kuhn und Rollefson* fanden in Übereinstimmung und Erweiterung früherer Absorptionsmessungen von Müller** bei den Alkalijodiden je zwei Absorptionsmaxima im beginnenden Ultraviolett, deren Abstände voneinander gleich der Differenz $^2P_2 - {}^2P_1$ (7600 cm^{-1}) der beiden tiefsten Atomterme des Jods sind. Bei den Bromiden fanden sich zwei Absorptionsmaxima, deren Frequenzdifferenz gleich der entsprechenden Termdifferenz $^2P_2 - {}^2P_1$ (3700 cm^{-1}) des Bromatoms ist. Bei den Chloriden, wo diese Differenz sehr klein wird (880 cm^{-1}), fanden sie nur ein Maximum. Aus Fig. 1 geht hervor, daß die absolute Lage der Maxima A, B, C gegen die Niveaus F, G, H etwas nach kurzen Wellen verschoben sein muß. Das führte eindeutig dazu, das erste Maximum der Alkalihalogenide einer Dissoziation in ein normales Alkaliatom und ein normales Halogenatom ($^2P_2$-Zustand) zuzuordnen, das zweite Maximum dem Zerfall in ein normales Alkali- und ein Halogenatom in dem nächsthöheren Zustand ($^2P_1$-Zustand). Die gute Übereinstimmung der beobachteten Frequenzdifferenz AB mit der Termdifferenz im Atom FG ist besonders verständlich, da die beiden Maxima durch eine Dublettaufspaltung der Atomterme entstehen und deshalb ähnlichen Bindungscharakter erwarten lassen. Das Auftreten eines Zerfalls in normale Atome bildet zugleich ein Argument dafür, daß der Grundzustand der Alkalihalogenide eine Ionenverbindung darstellt. Denn danach ist als niedrigster Elektronensprung der Übergang des Elektrons vom Anion zum Kation im Normalzustand zu erwarten. Für das zurückbleibende Anion, aus dessen Achtersystem ein Elektron entfernt ist, bestehen zwei Möglichkeiten der Anordnung. Die stabilste stellt einen $^2P_2$-Zustand, die andere einen $^2P_1$-Zustand dar. Solange man nur den Sprung eines einzigen Elektrons in Betracht zieht, sollten als mögliche Anregungszustände der Atome bei dem be-

daß nach dem Franck-Condonschen Prinzip diese Termgrenzen FGH der Kontinua mit merklicher Wahrscheinlichkeit nur von stärker schwingenden Molekülen erreicht werden (NT in Fig. 1). Daher ist im Spektrum keinesfalls eine scharfe Grenze zu erwarten, von der aus ein Zerfall des Moleküls durch Licht hervorgerufen wird.

* J. Franck, H. Kuhn, C. Rollefson, l. c.

** L. A. Müller, Ann. d. Phys. **82**, 39, 1927.

trachteten Molekülzerfall sämtliche Energieniveaus des Alkaliatoms, aber nur die beiden tiefsten Terme des Halogenatoms ($^2P_2$- und $^2P_1$-Zustand) in Frage kommen. Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, durch Verfolgung des Absorptionsspektrums ins fernere Ultraviolett diese Annahme auf ihre Richtigkeit hin zu prüfen, sowie aus der relativen Lage der Maxima Schlüsse auf den Verlauf der Potentialkurven der angeregten Molekülzustände zu ziehen.

Bevor auf experimentelle Einzelheiten eingegangen wird, sei kurz auf weitere Fluoreszenzversuche von Terenin*, von Butkow und Terenin** sowie von Visser*** eingegangen, die die Ergebnisse von Franck, Kuhn und Rollefson und von Kondratjew bestätigen. Auch in diesen Arbeiten wird unter anderem gezeigt, aus der Abhängigkeit des Fluoreszenzleuchtens von der Wellenlänge der erregenden Strahlung und vom Druck des zugesetzten Gases, daß es sich um eine Dissoziation in einem Elementarakt in ein angeregtes Metall- und ein unangeregtes Halogenatom handelt. Die Grenzwellenlängen der Anregung der Metallatomfluoreszenz werden bestimmt. Die Feststellung, daß es sich dabei anscheinend um eine scharfe Grenze handelt, die praktisch unabhängig vom Dampfdruck ist, schien im Widerspruch zu der theoretischen Deutung zu stehen (vgl. besonders Anmerkung †† auf S. 725). Visser hat durch Wiederholung der Tereninschen Versuche unter Verwendung sehr lichtstarker Optik nachgewiesen, daß auch bei der Fluoreszenz die Anregungsgrenze Druckabhängigkeit zeigt. Auf die Ergebnisse von Terenin und Butkow sei weiter unten im Zusammenhang mit den Resultaten der vorliegenden Arbeit noch eingegangen.

Die Bevorzugung der Absorptions- vor der Fluoreszenzmethode in der vorliegenden Arbeit hatte ihren Grund darin, daß diese Methode für das Aufsuchen der Dissoziationsmaxima die gegebene ist, da sie mit einem Schlage mehrere Kontinua liefert. Zwar wäre es durchaus denkbar, aus der maximalen Intensität des Fluoreszenzleuchtens Schlüsse auf die Lage der Maxima zu ziehen, jedoch ist dieser Weg praktisch nicht durchführbar, da eine hinreichende Variation der eingestrahlten Lichtwellenlängen nicht möglich ist. Außerdem sind die Wellenlängen der emittierten Fluoreszenzstrahlung der Alkalimetalle oft schwer oder gar nicht der Beobachtung zugänglich.

---

* A. Terenin, ZS. f. Phys. **44**, 713, 1927.
** K. Butkow u. A. Terenin, ebenda **49**, 865, 1928.
*** G. H. Visser, Physica **9**, 115, 1929.

An Stelle der Maxima wären auch die langwelligen Grenzen der Kontinua beim Vergleich höher angeregter Molekülzustände zu gebrauchen, jedoch sind diese, wie erwähnt, nicht genau definiert. Die Fluoreszenzmethode liefert allerdings, wie aus der guten Übereinstimmung der Werte Terenins und Butkows mit genauen thermochemisch bestimmten Dissoziationsarbeiten hervorgeht, einen guten Anhalt für die langwelligen Grenzen. Die erwähnte beschränkte Anwendbarkeit der Fluoreszenz- und die Vorteile der Absorptionsmethode für das Aufsuchen der Maxima waren bestimmend für die Anwendung der letzteren.

Die Salze wurden zuerst in evakuierten abgeschmolzenen Quarzrohren mit planen Fenstern untersucht. Das gereinigte, im Vakuum mehrfach umdestillierte Salz wurde in das Gefäß unter dauerndem Pumpen hineindestilliert. Um den erforderlichen Dampfdruck zu erzielen, wurden die Gefäße im elektrischen Ofen auf 600 bis 700° erhitzt. Als Lichtquelle diente ein Wasserstoffentladungsrohr, das mit einer Hochspannungsmaschine oder Transformator betrieben wurde. Die Stromstärke betrug 200 bis 300 mA. Durch das Rohr strömte während der Entladung getrockneter Elektrolytwasserstoff. Dadurch war die nötige Reinheit des Wasserstoffkontinuums bis 1670 Å gewährleistet. Die Kühlung des Rohres, welche teils durch fließendes Wasser, teils durch den strömenden Wasserstoff erreicht wurde, erlaubte es, mit großer Stromdichte bei langen Belichtungszeiten zu arbeiten. Zur allgemeinen Orientierung wurde zunächst mit einem Quarzspektrographen in Luft gearbeitet. Bei Verwendung von Cs J, das wegen seiner relativ niedrigen Dissoziationsarbeit, sowie der relativ geringen Termabstände des Alkalimetalls am meisten in Frage kam, gelang es so, drei neue der erwarteten Kontinua zu finden. Hierauf wurde in der Arbeit von Sommermeyer* schon kurz hingewiesen. Maxima, die bei kürzeren Wellenlängen als 2100 Å gelegen sind, konnten mit den beschriebenen Mitteln nicht gefunden werden. Einmal ist bei 700° die Absorption der Wände des Quarzgefäßes schon beträchtlich und ferner störte die Absorption des Luftsauerstoffs, sowie eine allgemeine stärkere Absorption des Salzdampfes bei den kurzen Wellenlängen. Auch ist die Intensität des Wasserstoffkontinuums im ferneren Ultraviolett nicht mehr so groß, wie etwa bei 2500 Å. Da es erwünscht war, den weiteren Verlauf der Kontinua bei Cs J sowie die Kontinua von Salzen mit höherer Dissoziationsarbeit und größeren Termabständen des Alkalimetalls zu untersuchen, wurde mit einer Vakuumapparatur weitergearbeitet. Der Vakuum-

* K. Sommermeyer, l. c.

ofen (Fig. 2) bestand aus einem 60 cm langem Rohr aus Hartporzellan von 4 cm innerem Durchmesser, das in der Mitte elektrisch geheizt wurde und durch am Ende aufgekittete Glaskappen mit Zuführungen verschlossen war. Die Kittstellen wurden mit Wasser gekühlt. Als weiterer Schutz gegen Erwärmung der Kittstellen dienten im Ofen angebrachte Blenden, welche auch störende Lichtreflexion der Ofenwandung verhinderten. Der Abschluß des Ofens gegen die Wasserstofflampe geschah durch ein Flußspatfenster. Der Abschluß gegen den Spektrographen mit Hilfe einer Flußspatlinse, die gleichzeitig die Lichtquelle auf den Spalt abbildete.

Um die störende Absorption des Quarzgefäßes zu umgehen, gab es zwei Möglichkeiten, die beide versucht wurden. Einmal konnte man auf

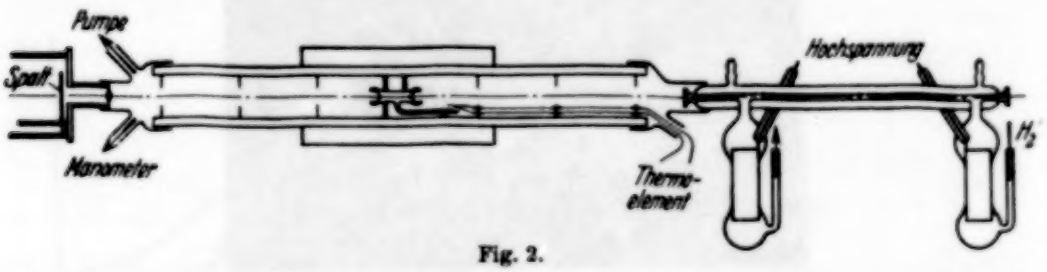


Fig. 2.

das Quarzgefäß ganz verzichten und die Salze in einer Edelgasatmosphäre (zur Verhinderung der schnellen Diffusion des Dampfes an die kalten Teile des Rohres) am abgesperrten Ofen frei verdampfen. Es zeigte sich jedoch, daß, trotzdem der Ofen vollkommen dicht und durch längeres Ausheizen und Pumpen bei 300 bis 400° entgast worden war, bei Steigerung der Temperatur auf die erforderliche Höhe die abgegebenen Gasmengen genügten, um das Wasserstoffkontinuum unterhalb 1900 Å praktisch vollständig zu absorbieren. Abgesehen von der Unwirtschaftlichkeit, Cäsiumsalze frei zu verdampfen, hatte die Methode auch den Nachteil, daß der Dampfdruck des Salzes nicht genau definiert war. Sollte das Quarzgefäß beibehalten werden, so waren folgende Anforderungen an dasselbe zu stellen: Die Fenster mußten extrem dünn sein, um möglichst wenig zu absorbieren, mußten Atmosphärendruck beim Evakuieren aushalten, durften weiter ein nicht zu kleines Beobachtungsfeld haben und nicht durch die Dämpfe der Alkalisalze zu leicht zerstört werden. Es gelang, derartige Quarzfenster herzustellen. Dabei wurde von einer Methode Gebrauch gemacht, die von Slack* zuerst für Lenardfenster aus Glas angegeben wurde, deren Anwendung auf ein Material wie Quarz jedoch erhebliche Schwierigkeiten

* C. M. Slack, Journ. Opt. Soc. Amer. 18, 123, 1929.

bietet. Das Prinzip beruht darauf, daß Glas eine hohe Zugbelastung auszuhalten vermag. Gibt man nach Slack einem Lenardfenster aus Glas die Form einer Halbkugel (etwa 2,5 cm Durchmesser), die in das Gefäß hineingezogen wird, so hält es bis zu einer Dicke von wenigen μ Atmosphärendruck aus, da eine Beanspruchung des Glases auf Zug erfolgt. Ultraviolettdurchlässige Fenster aus Pyrex wurden nach dem gleichen Prinzip von Sonkin* hergestellt. Es zeigte sich, daß auch Quarz diese hohen Zugbelastungen auszuhalten vermag. Die Gefäße (Fig. 3) wurden mit Fenstern von 5 bis 10 μ Dicke und bis 1,5 cm Durchmesser hergestellt**. Dickwandigere Fenster genügten den spektralen Anforderungen nicht mehr.

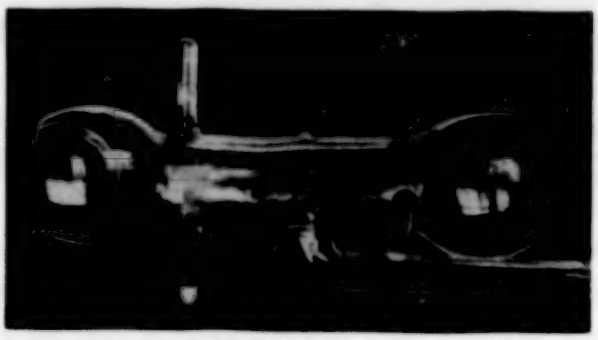


Fig. 3.

Die Quarzfenster hielten den hohen Druck jedoch nur dann aus, wenn es gelang, sie vollständig schlieren- und fehlerfrei herzustellen und wenn sich kein Alkalisalz darauf niedersetzte, wodurch sonst Anlaß zur Rißbildung gegeben wurde. Bei Zimmertemperatur reichte die Durchlässigkeit der Gefäße bis etwa 1490 Å, bei 800° bis zum Beginn des Wasserstoffvielliniespektrums bei 1670 Å. Auf die Beschreibung des Flußspatspektrographen, der verwendet wurde, sei an anderer Stelle noch ausführlicher eingegangen***. Der Flußspatspektrograph hatte in der Gegend von 1850 Å eine Dispersion von etwa 25 Å pro Millimeter. Die Platten wurden sensibilisiert nach dem Verfahren von Duclaux und Jantet****. Benutzt wurde ein Maschinenöl der Texaco† oder weiße Vaseline.

Mit Quarzspektrograph in Luft wurden untersucht: Cs J, Rb J, Na J und Cs Br, mit dem Vakuumspektrograph noch weiter ins Ultraviolett

* S. Sonkin, Journ. Opt. Soc. Amer. **19**, 65, 1929.

** Firma R. Mittelbach, Göttingen.

*** G. Cario u. H. D. Schmidt-Ott, im gleichen Heft.

**** J. Duclaux u. P. Jantet, Journ. de phys. et le Radium **2**, 156, 1921.

† Herr Dr. Kyropulos stellte mir freundlicherweise eine Anzahl von Ölen zur Verfügung, die auf ihre Wirksamkeit hin untersucht wurden.

hinein Cs J und Cs Cl. Der Salzdampfdruck mußte mit weiterem Fortschreiten ins Ultraviolett immer niedriger gewählt werden, um die einzelnen Kontinua noch voneinander trennen zu können. Um mehrere Kontinua auf eine Platte zu bekommen, wurde daher der Dampfdruck so niedrig wie möglich gewählt, so daß die Maxima noch eben erkennbar waren. Das entsprach bei Cs J einer Temperatur von etwa 690°, also einem Dampfdruck von etwa 0,5 mm. In Fig. 4 stellt die Kurve 1 die Photometerkurve einer Aufnahme von Cs J im Quarzgefäß mit dem dritten, vierten, fünften und sechsten Maximum dar, Kurve 3 eine Aufnahme durch das Gefäß ohne Salz, Kurve 2 die Differenzkurve der Kurven 1 und 3. Um mehr als die Lage der Maxima aus diesen Kurven zu entnehmen, reichte die benutzte Anordnung nicht aus. Qualitativ läßt sich sagen, daß die Maxima

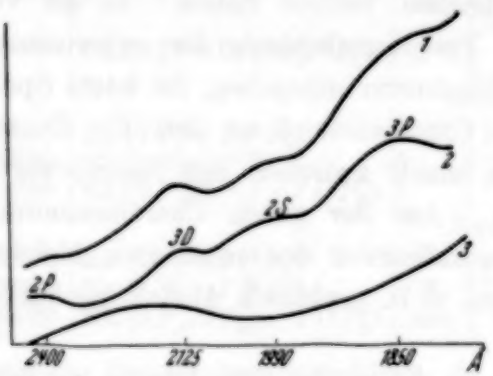


Fig. 4.

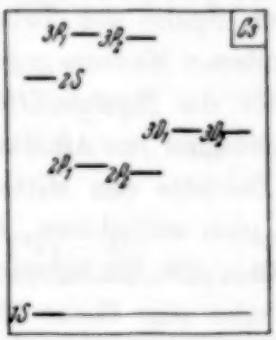


Fig. 5.

im beginnenden Ultraviolett besser herauskamen als im ferneren Ultraviolett. Dafür war hauptsächlich eine stärkere allgemeine Absorption des Dampfes infolge der zunehmenden Überlagerung der Kontinua gegen kurze Wellenlängen verantwortlich. Über die relative Intensität der Kontinua läßt sich daher nur für die ersten zwei oder drei Kontinua etwas aussagen, welche mit Quarzspektrograph und Gefäßen mit Planfenstern untersucht wurden. Mit Sicherheit ist festzustellen, daß die Intensität des ersten und dritten Kontinuums von Cs J und Rb J erheblich größer als die des zweiten ist, daß nach Franck, Kuhn und Rollefson* einem Zerfall in ein normales Cs- bzw. Rb- und ein im $^2P_1$-Zustand angeregtes Jodatom entspricht. Es wäre nicht weiter verwunderlich, wenn weiter im Ultraviolett gelegene Kontinua, bei denen sich Jod im $^2P_1$-Zustand befindet, aus den erwähnten Gründen gar nicht mehr hervortreten würden. Bei der Zuordnung der Maxima wurde das berücksichtigt.

* J. Franck, H. Kuhn u. C. Rollefson, l. c.

Was die Deutung der gefundenen Kontinua betrifft, so hat man, da sich bei der vorliegenden Art des Elektronenüberganges kaum etwas über die Auswahlverbote aussagen läßt, als mögliche Endzustände alle Terme des Alkaliatoms (Fig. 5) in Betracht zu ziehen. Ob die Abstände der neuen Maxima vom ersten Maximum genau den Termdifferenzen im Alkaliatom entsprechen würden, war nicht vorauszusagen. Eine nähere Diskussion der Verhältnisse ergibt sich aus Fig. 1. Es ist daraus ohne weiteres ersichtlich, daß Änderungen der Bindung, wie z. B. durch Verschiebung der Kurve b um Δr nach rechts veranschaulicht wird, leicht Abweichungen in der Lage des Maximums von dem Termabstand im Atom hervorrufen können. Wenn eine gute Übereinstimmung mit den Termdifferenzen des Atoms vorhanden ist, so bedeutet das, daß die Potentialkurven der angeregten Molekülzustände nahezu gleichen Verlauf haben. In der vorletzten Spalte der Tabelle sind die Frequenzabstände der experimentell gefundenen Maxima gegen das erste Maximum angegeben, die letzte Spalte enthält die Energiedifferenzen vom Grundzustand zu den P-, D- und S-Zuständen im Alkaliatom. Dabei wurde zwischen den Energiewerten der Dubletts das Mittel genommen. Aus der guten Übereinstimmung wird man entnehmen, daß die Potentialkurven der angeregten Molekülzustände alle ähnlichen Verlauf haben, d. h. praktisch Abstoßungskurven sind oder sehr flache Minima haben.

Als Unterlage für eine Bestätigung dieser Deutung konnte zunächst die Untersuchung der Absorption bei anderen Salzen in Frage kommen. Durch die Spektren von Salzen mit verschiedenem Alkalimetall bzw. verschiedenem Halogen ist nach Franck, Kuhn und Rollefson die Zuordnung der ersten beiden Maxima sichergestellt. Das jeweilige dritte Maximum kann nur der nach der Differenz $^2P_2 - {}^2P_1$ der Halogene nächst höheren Anregung, den Dublett 2 P-Termen der Alkalimetalle zugeschrieben werden, wobei das Halogenatom sich wieder im $^2P_2$-Zustand befinden sollte. Daß dies der Fall ist, geht aus der Übereinstimmung in der Lage dieses Maximums mit den Energiedifferenzen $1S - 2P_1, 2P_2$ bei Salzen mit verschiedenem Alkalimetall hervor. Als Anhalt für die Bestätigung der höheren Maxima von Cs J liegen Aufnahmen von anderen Salzen nicht vor. Es ist fraglich, ob letztere wesentlich zur Klärung beitragen würden, da die D- und S-Zustände sowohl bei Rubidium wie bei Kalium nahezu den gleichen Energiewert haben. Zum Teil aber liegen die zu erwartenden Maxima zu weit im Gebiet kurzer Wellen, um mit den vorliegenden Hilfsmitteln der Messung zugänglich zu sein. Z. B. ist das bei den Natriumsalzen der Fall. Ein Vergleich der Maxima von Cs J mit denen von Cs Cl

	Lage der Maxima (exp.) Å	Zuordnung	Beob. von *	$\Delta\nu_1$ der Maxima (exp.) cm^{-1}		$\Delta\nu_2$ atomare Termdifferenzen cm^{-1}	
			Cs J				
1	3240	Cs $(1S)$ + J $(^2P_3)$	F.	1–2	7 900	J $(^2P_3 - {}^2P_1)$	7 600
2	2580	Cs $(1S)$ + J $(^2P_1)$		1–3	10 900	Cs $(1S - 2P_1, 2P_2)$	11 450
3	2395	Cs $(2P_1, 2P_2)$ + J $(^2P_2)$		1–4	16 200	Cs $(1S - 3D_1, 3D_2)$	14 550
4	2125	Cs $(3D_1, 3D_2)$ + J $(^2P_2)$	neu	1–5	19 400	Cs $(1S - 2S)$	18 550
5	1990	Cs $(2S)$ + J $(^2P_2)$		1–6	23 200	Cs $(1S - 3P_1, 3P_2)$	21 850
6	1850	Cs $(3P_1, 3P_2)$ + J $(^2P_2)$					
			Cs Br				
1	2750	Cs $(1S)$ + Br $^2P_2$	M.	1–2	3 000	Br $(^2P_3 - {}^2P_1)$	3 700
2	2540	Cs $(1S)$ + Br $^2P_1$					
			Cs Cl				
1, 2	2470	Cs $(1S)$ + Cl $(^2P_3, {}^2P_1)$	M.	1–3	11 000	Cs $(1S - 2P_1, 2P_2)$	11 450
3, 4	1940	Cs $(2P)$ + Cl $(^2P_3, {}^2P_1)$	neu				
			Rb J				
1	3240	Rb $(1S)$ + J $(^2P_2)$	M.	1–2	8 000	J $(^2P_3 - {}^2P_1)$	7 600
2	2580	Rb $(1S)$ + J $(^2P_1)$	neu	1–3	11 200	Rb $(1S - 2P_1, 2P_2)$	12 700
3	2380	Rb $(2P_1, 2P_2)$ + J $(^2P_2)$					
			Na J				
1	3240	Na $(1S)$ + J $(^2P_2)$	M. F.	1–2	8 000	J $(^2P_3 - {}^2P_1)$	7 600
2	2580	Na $(1S)$ + J $(^2P_1)$	F.	1–3	16 300	Na $(1S - 2P_1, 2P_2)$	16 950
3	2120	Na $(2P_1, 2P_2)$ + J $(^2P_2)$	neu				

würde die Einordnung erleichtern, da wegen der minimalen Termdifferenz $^2P_2 - {}^2P_1$ beim Chlor (880 cm^{-1}) bei Cs Cl Maxima mit dieser Energiedifferenz nicht zu trennen sind. Leider ist die Dissoziationsarbeit bei Cs Cl aber so hoch, daß es nur noch gelang, das Maximum Cs $(2P_1, 2P_2)$ + Cl $(^2P_1, {}^2P_2)$ bei 1940 Å zu bekommen. Für die Richtigkeit der Zuordnung des vierten bis sechsten Maximums bei Cs J sind weiter Fluoreszenzbeobachtungen heranzuziehen, soweit solche beobachtet bzw. beobachtbar sind. Von Terenin und Butkow** wurden zwar Maxima der Fluoreszenzemission nicht untersucht, wohl aber festgestellt, daß bei Cs J die blaue Fluoreszenz des Cäsiums $(1S - 3P_1, 3P_2)$ durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen 2139 bis 2026 Å kräftig angeregt wird, während die Aluminiumlinien 1854 bis 1862 Å viel unwirksamer sind. Das scheint ein Widerspruch zu der obigen Einordnung der Absorptionsmaxima zu sein, da nach ihr eine maximale Emission der blauen Linie gerade durch die Aluminiumlinien ausgelöst werden sollte. Er fällt jedoch fort, wenn man bedenkt, daß das Wellenlängengebiet um 1850 Å durch die erhitzten

* F. = Franck, Kuhn u. Rollefson, M. = L. A. Müller.

** A. Terenin u. K. Butkow u. A. Terenin, l. c.

dicken Quarzwände und den Luftsauerstoff so erheblich in seiner Intensität geschwächt wird, daß es nur schwache Fluoreszenz hervorrufen kann. Ein allerdings roher Vergleich mit den Resultaten von Terenin und Butkow ist möglich, wenn man die von ihnen beobachteten Grenzen der Fluoreszenzanregung heranzieht. Dazu muß man abschätzen, wie groß der Frequenzabstand der langwelligen Grenzen der Absorptionsgebiete vom zugehörigen Maximum sein kann. Er beträgt bei dem ersten Kontinuum von Cs J rund 5000 cm^{-1}. Die Breite der kurzwelligen Kontinua ist wegen der gegenseitigen Überlappung experimentell nicht festlegbar. Man wird aber keinen wesentlichen Fehler machen, wenn man für sie die gleiche Breite annimmt, wie bei dem ersten Maximum, da ja die Abstände der Maxima einen gleichen Verlauf der Potentialkurven anzeigen. Dann sollte die längste Wellenlänge, die noch die Fluoreszenz der Cs-Linien ($1S - 3P_1, 3P_2$) zu geben vermag, in der Gegend von 2050 Å sein, während sie nach Terenin und Butkow zu 2085 $\pm$ 59 Å gefunden ist. Die Übereinstimmung ist so gut, wie man sie nach der rohen Abschätzung der Breite des Absorptionsgebietes erwarten kann. Mithin scheint die Zuordnung des betreffenden Maximums bei Cs J gerechtfertigt; die Richtigkeit der Zuordnung der übrigen Absorptionsgebiete ergibt sich dann praktisch zwangsläufig.

Zusammenfassung. Durch Untersuchung des Absorptionsspektrums wird bewiesen, daß Alkalihalogenidmoleküle im Gaszustand durch Lichtabsorption in einem Elementarakt in Atome verschiedener Anregung dissoziieren können. Aus der besonderen Art des Elektronenüberganges, sowie aus der relativen Lage der beobachteten Dissoziationsmaxima wird geschlossen, daß als Dissoziationsprodukte die Alkaliatome in *P*-, *D*- oder *S*-Zuständen und die Halogenatome in einem der Dublettzustände des Grundniveaus sich vorfinden. Die Zuordnung der Maxima ist im Einklang mit Fluoreszenzbeobachtungen. Die Potentialkurven der angeregten Molekülzustände der Alkalihalogenide scheinen alle ähnlichen Verlauf zu haben, d. h. sind praktisch Abstoßungskurven oder haben sehr flache Minima.

Herrn Prof. Dr. J. Franck danke ich herzlichst für die Anregung und ständige Förderung dieser Arbeit. Den Assistenten des Instituts, insbesondere Herrn Dr. G. Cario und Herrn Dr. H. Kuhn möchte ich gleichfalls für ihr großes Interesse und manchen wertvollen Rat danken. Weiterhin möchte ich der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen an dieser Stelle für die Überlassung des erforderlichen Argons meinen Dank aussprechen.

Zweites Physikalisches Institut der Universität Göttingen, Dez. 1930.

Bemerkungen zur Struktur der Spektren der „stripped atoms".

Von **K. Bechert** in München.

(Eingegangen am 30. März 1931.)

Die Note bringt einige Anwendungen der von Goudsmit abgeleiteten Formeln für die Γ-Faktoren (Aufspaltungsfaktoren von Multiplettermen) auf die Spektra der „stripped atoms": 1. Die symmetrische Struktur der sogen. PP'-Gruppen in den Mg- und Be- ähnlichen Spektren folgt in erster Näherung unter Voraussetzung reiner Russell-Saunders-Kopplung. 2. Auch die Abweichungen dieser Terme von der Landéschen Intervallregel liegen in der theoretisch geforderten Richtung. 3. Bei den PP'-Gruppen der S-ähnlichen Spektren, die nach dem Pauliprinzip den Mg-ähnlichen entsprechen, erfolgen die Abweichungen von der Intervallregel theoretisch und experimentell im umgekehrten Sinne. 4. Die PP'-Gruppen der C^+- und Si^+-ähnlichen Spektren.

In den Spektren des Mg und Be und den entsprechenden Funkenspektren Al II bis Cl VI, B II bis O V gibt es auffallende Liniengruppen, die aus fünf starken Linien bestehen. Sie wurden von Bowen und Millikan* wegen ihres charakteristischen Aussehens geradezu als „flag" des betreffenden Ionisationsgrades (zwei Außenelektronen in der begonnenen Argon- bzw. Neonschale) bezeichnet. Die Gruppen entsprechen der Kombination der Terme ^3P (Konfiguration $3s\,3p$ bzw. $2s\,2p$ und $^3\dot{P}$ (Konfiguration $3p^2$ bzw. $2p^2$); sie liegt im Mg-Spektrum bei $\lambda = 2780$ Å und rückt mit höherer Ionisation immer weiter ins Ultraviolett, im Cl VI-Spektrum liegt sie bei 730 Å. Der ^3P-Term ist der erste Term der normalen Triplett-P-Termserie, der ^3P-Term der erste der „gestrichenen" Triplett-P-Termserie. Daraus folgt die angegebene Zuordnung der Hauptquantenzahlen $n = 3$ und 2 zu den Konfigurationen zwangsläufig gemäß dem periodischen System. Diese Zuordnung kann noch in mannigfacher Weise aus der Gültigkeit der Röntgengesetze in den optischen Spektren bestätigt werden**, z. B. aus dem Umstand, daß sowohl der genannte ^3P- wie der $^3\dot{P}$-Term einer Moseleyschen Geraden mit der Hauptquantenzahl $n = 3$ bzw. 2 parallel laufen.

Die Kombination zweier ^3P-Terme (innere Quantenzahlen $J = 2, 1, 0$) muß ein Multiplett von sechs Linien geben (weil $J = 0 \to J = 0$ ausfällt). Daß die oben erwähnten Gruppen scheinbar nur aus fünf Linien bestehen,

---

* I. S. Bowen u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **26**, 150, 1925.

** Vgl. W. Grotrian, Graphische Darstellung der Spektren mit ein, zwei und drei Außenelektronen, S. 188ff. Berlin, Julius Springer, 1928.

beruht darauf, daß die Aufspaltungen der zwei kombinierenden Terme ^3P und $^3\dot{P}$ sehr nahe übereinstimmen. Man sieht durch Aufschreiben des Multiplettschemas leicht, daß dann die zwei in der Diagonale des Multipletts stehenden Linien $^3P_2 - {}^3\dot{P}_2$ und $^3P_1 - {}^3\dot{P}_1$ nahe zusammenfallen müssen. Diese Erklärung der Liniengruppe ist schon lange bekannt*. Durch genauere Untersuchung ist von Green und Petersen** bei Mg festgestellt worden, daß die erwähnte „Doppellinie" wirklich doppelt ist. Außerdem ist sie bei Be I, C III bis O V in zwei Linien aufgelöst, bei den übrigen Spektren aber nur als eine Linie gemessen worden.

1. Die Gleichheit dieser P-Termaufspaltungen kann nun aus den Arbeiten von Goudsmit über Γ-Werte*** leicht begründet werden****.

Wir nennen Γ den Abstand der Termniveaus vom Schwerpunkt des Terms und setzen zunächst Russell-Saunders-Kopplung voraus. Dann setzen sich also die Bahnimpulse l_i der Elektronen zur Resultierenden L und die Spinimpulse s_i zur Resultierenden S zusammen; L und S bilden die Resultante J des Gesamtimpulses miteinander. Für Γ gilt (vgl. Goudsmit l. c.):

$$\left.\begin{aligned}\Gamma &= \frac{J(J+1)-L(L+1)-S(S+1)}{2}\sum_i a_i \frac{s_i}{S}\frac{l_i}{L}\,\overline{\cos(s_i S)}\,\overline{\cos(l_i L)} \\ &= \frac{J(J+1)-L(L+1)-S(S+1)}{2}\cdot A.\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Überstreichen bedeutet den zeitlichen Mittelwert. Die a_i rühren von der Wechselwirkung $(l_i s_i)$ jedes einzelnen Elektrons her und berechnen sich nach dem Goudsmit-Uhlenbeckschen Vektormodell (mit Einschluß der Thomaskorrektion) zu

$$a_i = \frac{R\alpha^2 Z_{eff}^4 \cdot hc}{n_i^3 l_i (l_i + {}^1/_2)(l_i+1)}. \quad (2)$$

R ist die Rydbergzahl, α die Feinstrukturkonstante, Z_{eff} die auf das Elektron in seiner Bahn wirksame Kernladung, n_i seine Hauptquantenzahl. Der Faktor vor A in (1) liefert die Landésche Intervallregel.

Bei zwei Außenelektronen ist es nicht schwer, die A auszurechnen; aber auch für mehr Elektronen kann man sie angeben — ebenfalls nach

---

* R. Götze, Ann. d. Phys. **66**, 285, 1921.

** J. B. Green u. M. Petersen, Astrophys. Journ. **60**, 301, 1924.

*** S. Goudsmit, Phys. Rev. **31**, 946, 1928; Derselbe u. C. J. Humphreys, Phys. Rev. **31**, 960, 1928.

**** Wie ich erst nach Fertigstellung dieser Note bemerkte, ist diese Begründung schon von R. A. Sawyer und C. J. Humphreys angegeben worden, Phys. Rev. **32**, 582, 1928.

Goudsmit — wenn die Elektronen alle äquivalent sind. Für zwei Elektronen folgt aus Gleichung (1) durch Einsetzen der Kosinus, wenn man die „quantenmechanische Korrektur": Ersatz von L^2 durch $L(L+1)$ usw. anbringt:

$$\left.\begin{aligned} A = a_1 \frac{s_1(s_1+1)-s_2(s_2+1)+S(S+1)}{2S(S+1)} \cdot \frac{l_1(l_1+1)-l_2(l_2+1)+L(L+1)}{2L(L+1)} \\ + a_2 \frac{s_2(s_2+1)-s_1(s_1+1)+S(S+1)}{2S(S+1)} \cdot \frac{l_2(l_2+1)-l_1(l_1+1)+L(L+1)}{2L(L+1)} \cdot \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Diese Formel ist von Goudsmit und Humphreys angegeben worden. Für den Term ^3P der Konfiguration $3s\,3p$ ist $L=1$, $S=1$; $l_1=0$, $l_2=1$; $s_1=s_2={}^1/_2$. Der erste Term von Gleichung (3) wird Null und es bleibt

$$A = a_2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \quad (4)$$

a_2 bedeutet den a-Faktor aus Gleichung (2) für das $3p$-Elektron. Für den Term $^3\dot{P}$ der Konfiguration $3p^2$ sind die beiden a-Faktoren von Gleichung (3) einander gleich [vgl. (2), es handelt sich um äquivalente Elektronen!] und gleich* dem a_2 des $3p$-Elektrons von Gleichung (4). Hier ist $L=S=1$; $l_1=l_2=1$; $s_1=s_2={}^1/_2$ und man erhält

$$A = a_1 \cdot \frac{1}{2} \cdot \quad (5)$$

Die A-Werte sind also gleich; da es sich aber beide Male um ^3P-Terme handelt, sind auch die J-Werte gleich und man sieht aus (1), daß dann auch die Γ-Werte gleich werden, die ja direkt die Aufspaltung des Terms angeben, von seinem Schwerpunkt aus gemessen.

Experimentell stimmen die Aufspaltungen der zwei P-Terme in der Mg-Reihe bis P IV ganz gut** und auch in der Be-Reihe einigermaßen überein. Bei S V und Cl VI zeigen sich stärkere Abweichungen***. Daß die Aufspaltungen nicht exakt übereinstimmen, kann mehrere Gründe haben, wir erwähnen erstens die Voraussetzung, daß Z_{eff} für das p-Elektron

---

* Darin steckt noch die Annahme, daß das Z_{eff} des $3p$-Elektrons in der Konfiguration $3s\,3p$ gleich dem Z_{eff} eines der zwei $3p$-Elektronen in der Konfiguration $3p^2$ ist, was nur näherungsweise zutrifft.

** Daß $\Delta\nu_1$ bei Mg I bis Cl VI und bei B II genau übereinstimmt, rührt davon her, daß die Linien $^3P_2 - {}^3\dot{P}_2$ und $^3P_1 - {}^3\dot{P}_1$ in diesen Fällen experimentell nicht getrennt sind.

*** Empirisches Material: Mg I bis Cl VI und B II aus I. S. Bowen u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **26**, 150, 1925; Be I aus I. S. Bowen u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **28**, 256, 1926; C III, N IV aus I. S. Bowen u. S. B. Ingram, Phys. Rev. **28**, 444, 1926; O V aus I. S. Bowen u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **27**, 148, 1926.

gleich bleibt in beiden Konfigurationen; zweitens die Voraussetzung reiner Russell-Saunders-Kopplung. Letztere kann man an den Intervallverhältnissen leicht prüfen. Bei Russell-Saunders-Kopplung müßten sich in beiden Termen die Aufspaltungen wie 2 : 1 verhalten. In der Tabelle sind diese Verhältnisse angegeben unter $\Delta\nu_1/\Delta\nu_2$; wir nennen $^3P_2 - {}^3P_1$, $^3\mathring{P}_2 - {}^3\mathring{P}_1$ kurz $\Delta\nu_1$, $^3P_1 - {}^3P_0$, $^3P_1 - {}^3P_0$ entsprechend $\Delta\nu_2$.

Tabelle 1.

	$3s\,3p\,(^3P)$			$3p^2\,(^3\mathring{P})$		
	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_1/\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_1/\Delta\nu_2$
Mg I	40,6	20,1	2 : 0,99	40,6	20,5	2 : 1,01
Al II	122,6	64,1	2 : 1,23	122,6	59,7	2 : 0,97
Si III	261,3	130,7	2 : 1,00	261,3	130,1	2 : 1,00
P IV	469,1	227,1	2 : 0,97	469,1	234,7	2 : 1,00
S V	767,1	360,4	2 : 0,94	767,1	412,4	2 : 1,08
Cl VI	1183,7	521,3	2 : 0,88	1183,7	668,0	2 : 1,12

	$2s\,2p\,(^3P)$			$2p^2\,(^3\mathring{P})$		
	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_1/\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_1/\Delta\nu_2$
Be I	2,45	0,79	2 : 0,65	2,11	1,30	2 : 1,24
B II	15,2	8,5	2 : 1,12	15,2	6,2	2 : 0,82
C III	56,8	22,9	2 : 0,81	47,1	29,7	2 : 1,26
N IV	144,4	61,7	2 : 0,85	124,0	72,8	2 : 1,17
O V	267,6	134,9	2 : 0,88	306,5	155,4	2 : 1,16

	$3s\,3p^5\,(^3P)$			$3s^2\,3p^4\,(^3\mathring{P})$		
	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_1/\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_1/\Delta\nu_2$
S I	360	189	2 : 1,05	395	180	2 : 0,91
Cl II	634	333	2 : 1,05	698	300	2 : 0,86
A III	1002	528	2 : 1,05	1112	463	2 : 0,83
K IV	1472	804	2 : 1,10	1676	645	2 : 0,77
Ca V	2088	1133	2 : 1,08	2403	871	2 : 0,72

Wie man sieht, ist die Intervallregel nicht genau erfüllt. Zu der Tabelle ist noch zu bemerken, daß die Messungen bei Be I, C III bis O V viel genauer sind als die übrigen; auf die Spektren S I bis Ca V kommen wir unten zu sprechen.

2. Es ist von besonderem Interesse, die Abweichungen von der Intervallregel zu studieren, weil die Theorie darüber bestimmte Voraussagen machen kann. Theoretisch hat Houston* zuerst die Abweichungen

* W. V. Houston, Phys. Rev. **33**, 297, 1929.

von der normalen Kopplung für die Konfigurationen sp und sd wellenmechanisch behandelt. Die Ableitung ist von Goudsmit* sehr vereinfacht und auch auf andere Konfigurationen angewandt worden.

Für die Konfiguration sp erhält man bekanntlich allgemein die Terme ^3P, ^1P, wovon wir bisher nur ^3P betrachtet haben. Die theoretische Lage dieser Terme wird beschrieben durch die Gleichungen:

$$E(2) = A;\ E^2(1) + (A - X)E(1) - 2A^2 - AX = 0;\ E(0) = -2A. \qquad (6)$$

E bedeutet die Energie des Niveaus, von einem festen Niveau, hier vom Schwerpunkt des ^3P-Terms aus gemessen. Das „Argument" von E stellt die innere Quantenzahl des Niveaus vor: $E(2)$ ist also die Energie des Niveaus mit $J = 2$ usw. A ist wieder ein Maß für die Aufspaltung des ^3P-Terms und rührt dem Gang der Störungsrechnung nach von der Wechselwirkung (ls) des p-Elektrons her; X mißt den Abstand des Singuletterms ^1P vom Tripletterm ^3P und rührt störungsmäßig von der Wechselwirkung der zwei Elektronen her. Die Gleichung für $J = 1$ ist quadratisch, entsprechend dem Umstand, daß es zwei Niveaus mit diesem J-Wert gibt. Die Gleichungen (6) stellen nur den ersten Schritt einer Näherungsrechnung dar. Man kann aus ihnen E/A als Funktion von A/X ausrechnen; das $^3P_1$-Niveau entspricht der kleineren der zwei Wurzeln $E(1)$. Letzteres erkennt man aus der Betrachtung des Grenzfalles $A/X = 0$, d. h. $X \gg A$. Das bedeutet nämlich Triplett-Singulett-Abstand groß gegen Triplett-Aufspaltung, also normale Kopplung, Intervallverhältnis $\Delta\nu_1/\Delta\nu_2 = 2:1$. Der andere Grenzfall $X = 0$ entspricht der (jj)-Kopplung; hier sind die beiden Elektronen in erster Näherung voneinander unabhängig.

Im Fall der Konfiguration p^2 hat man die Terme ^3P, ^1S, ^1D; hier lauten die Gleichungen**

$$\left.\begin{aligned} E^2(2) - (2X + 3A)E(2) + 4XA = 0;\quad E(1) = 0;\\ E^2(0) - 5XE(0) - 5XA - 9A^2 = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

E ist diesmal nicht vom Schwerpunkt des ^3P-Terms, sondern vom Niveau $^3P_1$ aus gezählt, A und X sind wie vorher ein Maß für die Triplett-Aufspaltung und den Abstand der Singuletts vom Tripletterm. Die Niveaus $^3P_2$ und $^3P_0$ gehören zu den kleineren Wurzeln der Gleichungen für $J = 2$ und $J = 0$.

Es handelt sich bei unseren Beispielen um nicht übermäßige Abweichungen von der Russell-Saunders-Kopplung, das sieht man an den Intervallverhältnissen in der vorigen Tabelle. Daher genügt es, wenn man sich auf $A/X < {}^1/_2$ beschränkt. Zeichnet man sich die Kurven (6)

* S. Goudsmit, Phys. Rev. **35**, 1325, 1930.
** S. Goudsmit, l. c.

und (7) auf, etwa E/A als Funktion von A/X, so erkennt man leicht, daß die Abweichungen von der Intervallregel bei ${}^3P$ (sp) theoretisch so erfolgen müssen, daß $\Delta\nu_1/\Delta\nu_2 > 2$ wird, bei ${}^3\dot{P}$ (p^2) dagegen im umgekehrten Sinn, so daß $\Delta\nu_1/\Delta\nu_2 < 2$ wird.

Diese Aussage ist von unserer vorigen Voraussetzung über Z_{eff} übrigens ganz unabhängig.

Mit dem experimentellen Befund stimmt das überein, bis auf die zwei Ausnahmen bei Al II und B II, doch sind die Messungen der $P\dot{P}$-Gruppe bei Al II und B II nicht sehr genau (vgl. die obige Bemerkung bei der Tabelle) und es ist wohl möglich, daß bei einer Nachprüfung der Wellenlängen das Intervallverhältnis im Sinne der theoretischen Erwartung ausfällt.

3. Es ist ganz lehrreich, den Konfigurationen ps und p^2 die ihnen entsprechenden Konfigurationen p^5s und p^4s^2 gegenüberzustellen. Eigentlich müßten wir p^4 statt p^4s^2 betrachten, doch macht die abgeschlossene Schale s^2 für unsere Überlegungen nichts aus. p^5s liefert wieder die Terme ${}^3P$, ${}^1P$, p^4s^2 die Terme ${}^3P$, ${}^1D$, ${}^1S$; den ${}^3P$-Term von p^4s^2 wollen wir analog zum früheren ${}^3\dot{P}$ nennen. Die Gleichungen, welche die relative Lage der Terme beschreiben*, erhält man für p^5s aus (6) und für p^4s^2 aus (7) durch Umkehrung des Vorzeichens von A.

Beispiele liefert die Spektrenfolge** S I bis Ca V; $3s^2\,3p^4$ $({}^3\dot{P})$ liegt diesmal tiefer als $3s\,3p^5$ $({}^3P)$.

Theoretisch muß hier, umgekehrt wie vorher, bei ${}^3P$ (p^5s) das Intervallverhältnis $\Delta\nu_1/\Delta\nu_2 \leqslant 2$ sein; bei ${}^3\dot{P}$ (p^4s^2) dagegen sollte $\Delta\nu_1/\Delta\nu_2 \geqslant 2$ sein. (Letzteres gilt theoretisch übrigens nur, wenn A/X nicht zu groß ist, weil sich die Kurven ${}^3\dot{P}_0$ und ${}^3\dot{P}_1$ bei $A/X = {}^5/_9$ schneiden; von da ab ist ${}^3\dot{P}_0 - {}^3\dot{P}_1$ negativ und der ${}^3\dot{P}$-Term partiell verkehrt, für $A/X \to \infty$ wird $-\Delta\nu_1 = \Delta\nu_2$. Für uns kommen nur A/X-Werte in Betracht, die kleiner als ${}^1/_2$ sind. In diesem Gebiet sind beide Terme, ${}^3P$ und ${}^3\dot{P}$, nach Theorie und Erfahrung verkehrt).

Die experimentellen Daten bestätigen die theoretische Aussage, wie Tabelle 1 zeigt.

4. Ein letztes Beispiel für die Goudsmitschen Formeln sollen die PP'-Gruppen der Spektren C II bis O IV und Si II bis Cl V liefern. Hier handelt es sich um die Konfigurationen s^2p und sp^2; s^2p gibt nur einen

---

* Vgl. S. Goudsmit, l. c.

** Die $P\dot{P}$-Gruppen sind zusammengestellt bei I. S. Bowen, Phys. Rev. **31**, 497, 1928.

Term, nämlich ^2P, sp^2 mehrere, darunter ebenfalls einen Dublett-P-Term, den wir $^2\mathring{P}$ nennen. Wir berechnen wieder die Aufspaltungsfaktoren A aus Gleichung (3) für die zwei Terme, setzen also reine Russell-Saunders-Kopplung voraus. s^2p gibt einfach: A gleich dem a-Wert a_p des p-Elektrons. Zur Berechnung von sp^2 hat man zu beachten, daß sp^2 ($^2\mathring{P}$) aus dem Term p^2 (^3P) des Funkenspektrums entsteht. Wir betrachten p^2 (^3P) als das „Rumpfelektron" mit den Quantenzahlen $l_1 = 1$, $s_1 = 1$; der zugehörige A-Wert — wir nennen ihn hier a_1 — ist schon in Gleichung (5) berechnet worden: $a_1 = a_p \cdot \frac{1}{2}$. Das s-Elektron hat $l_2 = 0$, $s_2 = {}^1/_2$ und wir erhalten aus Gleichung (3) wegen $L = 1$, $S = {}^1/_2$:

$$\text{für } p^2s\text{: } A = \frac{2\,a_p}{3}.$$

Hier haben wir stillschweigend vorausgesetzt, daß Z_{eff} für ein p-Elektron bei der Konfiguration s^2p das gleiche ist wie bei sp^2. Die A-Werte, also nach Gleichung (1) auch die Aufspaltungen der beiden Terme, sollen sich wie $1 : {}^2/_3$ verhalten. Das stimmt recht gut mit der Erfahrung überein*, wie

Tabelle 2.

	$\Delta\nu\,(^2P)$	$\Delta\nu\,(^2\mathring{P})$	$\Delta\nu\,(^2P)/\Delta\nu\,(^2\mathring{P})$	
C II	62,8	41,5	1,51	theoretisch 1,50
N III	174,8	110,8	1,58	
O IV	389,5	245,5	1,58	
Si II	287,3	203,8	1,41	
P III	559,5	375,2	1,49	
S IV	950,3	624,0	1,52	
Cl V	1492	962	1,54	

Tabelle 2 zeigt. Dadurch wird die eben erwähnte Voraussetzung über Z_{eff} für diesen Fall zugleich mit gerechtfertigt.

München, Institut f. theoret. Physik.

* Literatur: I. S. Bowen, Phys. Rev. **29**, 231, 1927 für C II bis O IV; I. S. Bowen u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **26**, 150, 1925 für Si II bis Cl V.

Über das Verhalten eines Elektrons im homogenen elektrischen Feld nach der relativistischen Theorie Diracs.

Von **Fritz Sauter** in München.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 21. April 1931.)

Es werden die Lösungen der Diracgleichung mit dem Potential $V = vx$ angegeben und ihr Verhalten diskutiert. Zu dem Funktionsverlauf, der auch bei nichtrelativistischer Rechnung auftritt, kommt in der Diracschen Theorie noch ein Gebiet hinzu, in dem Elektronenimpuls und -geschwindigkeit entgegengesetztes Vorzeichen besitzen. Im Anschluß daran wird für ein Elektron die Wahrscheinlichkeit berechnet, aus dem Gebiet „positiven Impulses" in das mit „negativem Impuls" überzugehen. Es ergibt sich, daß die Durchgangswahrscheinlichkeit erst dann endliche Werte annimmt, wenn die Größe des Potentialanstieges auf einer Strecke gleich der Comptonwellenlänge vergleichbar wird mit der Ruheenergie des Elektrons. Die von O. Klein berechneten großen Werte für die Durchgangswahrscheinlichkeit durch einen Potentialsprung von der Größenordnung der doppelten Ruheenergie sind in dem Sinne als Grenzwerte im Falle unendlich steilen Potentialanstieges zu verstehen.

Vor einiger Zeit erschien eine interessante Arbeit von O. Klein* über die Reflexion von Elektronen an einem Potentialsprung. Die nach der relativistischen Theorie Diracs durchgeführte Rechnung ergab das folgende Resultat: Läßt man die Höhe P des Potentialsprungs vom Werte 0 an wachsen, so nimmt auch der Reflexionskoeffizient R von Null an zu bis zum Werte 1, den er bei $P = E - E_0$ erreicht. (E ist die relativistische Energie des Elektrons, E_0 seine Ruheenergie.) Bei weiterem Anstieg von P bleibt R konstant gleich 1 bis zum Werte $P = E + E_0$. Läßt man die Höhe des Potentialsprungs noch weiter zunehmen, so nimmt der Reflexionskoeffizient wieder ab und nähert sich im Grenzfalle $P = \infty$ dem Werte $\frac{E - cp}{E + cp}$. (p = Impuls des Elektrons vor dem Durchgang durch den Potentialsprung). Ein Elektron besitzt also nach der Diracschen Theorie eine endliche Wahrscheinlichkeit dafür, durch einen sehr hohen, für klassische Begriffe vollkommen spiegelnden Potentialsprung hindurch zu wandern. Der Zustand, in den das Elektron nach diesem Durchtritt gelangt, ist dadurch gekennzeichnet, daß seine Geschwindigkeit (Gruppengeschwindigkeit) seinem Impuls entgegengerichtet ist.

Das Auftreten eines „negativen Impulses" ist nicht weiter überraschend, nachdem man ja auch schon gelernt hat, mit dem Begriff der

* O. Klein, ZS. f. Phys. **53**, 157, 1929.

„negativen Energien" zu rechnen*. Bemerkenswert ist jedoch der große Wert, den Klein als Wahrscheinlichkeit für den Übergang vom positiven zum negativen Impuls gefunden hat. N. Bohr sprach die Vermutung aus, daß dieser hohe Wert nur durch die Annahme eines Potentialsprunges, also eines unendlich steilen Potentialanstieges bedingt ist und daß überhaupt nur dann endliche Übergangswahrscheinlichkeiten zu erwarten sind, wenn der Anstieg so steil ist, daß das Potential auf einer Strecke von der Größe der Comptonwellenlänge h/mc um einen Betrag von der Größenordnung der Ruheenergie des Elektrons anwächst**.

Diese Vermutung Bohrs nachzuprüfen und zu verifizieren ist das Ziel der vorliegenden Ausführungen. Zu diesem Zwecke soll der rechteckige Potentialsprung $AB'C'D$ (s. Fig. 1), der den Rechnungen von O. Klein zugrunde lag, durch einen Potentialverlauf $ABCD$ ersetzt werden, bestehend aus zwei Gebieten (I und III) konstanten Potentials, zwischen denen sich ein Gebiet (II) linear ansteigenden Potentials, also konstanten elektrischen Feldes befindet. Gefragt ist auch in diesem Falle nach der Übergangswahrscheinlichkeit für ein Elektron aus dem Gebiet I in das Gebiet III.

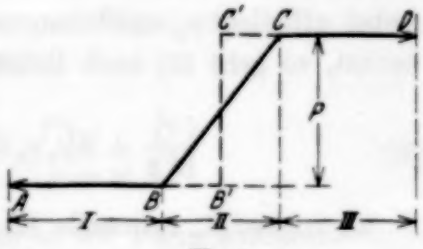


Fig. 1.

Zur Beantwortung dieser Frage ist es notwendig, die Diracgleichung für den Fall eines homogenen elektrischen Feldes zu lösen. Mit der Auffindung dieser Lösungen und ihrer Diskussion befassen sich die ersten drei Abschnitte der folgenden Ausführungen, während im vierten Abschnitt das oben gestellte Problem behandelt wird, die Wahrscheinlichkeit für den Übergang eines Elektrons vom positiven zum negativen Impuls zu berechnen.

1. Lösung der Dirac-Gleichung.

Das Potential V möge in der Form

$$V = vx \tag{1}$$

angesetzt werden; dann lautet die Diracsche Gleichung:

$$\left\{\gamma_1 \frac{\partial}{\partial x} + \gamma_2 \frac{\partial}{\partial y} + \gamma_3 \frac{\partial}{\partial z} + \gamma_4 \left(\frac{1}{ic}\frac{\partial}{\partial t} + \varkappa v x\right) + \varkappa E_0\right\} \psi = 0, \tag{2}$$

* Vgl. die Dispersionstheorie, bei der, wie I. Waller (ZS. f. Phys. **61**, 837, 1930) gezeigt hat, gerade den Zuständen negativer Energie als Zwischenzuständen eine besondere Bedeutung zukommt.

** Herrn Prof. Heisenberg möchte ich für den freundlichen Hinweis auf diese Hypothese von N. Bohr bestens danken.

mit den Abkürzungen

$$E_0 = mc^2, \quad \varkappa = \frac{2\pi}{hc}. \tag{3}$$

Durch den Ansatz

$$\psi = e^{\frac{2\pi i}{h}(yp_y + zp_z - E0} \cdot \chi(x) \tag{4}$$

geht (2) über in

$$\left\{\gamma_1 \frac{d}{dx} + \varkappa\gamma_4 (vx - E) + \varkappa(E_0 + ic\gamma_2 p_y + ic\gamma_3 p_z)\right\} \chi = 0. \tag{5}$$

Diese Gleichung möge noch umgeformt werden: Setzt man

$$K^2 = E_0^2 + c^2 (p_y^2 + p_z^2) \tag{6}$$

und

$$\gamma_5 K = \gamma_1 (E_0 + ic\gamma_2 p_y + ic\gamma_3 p_z), \tag{7}$$

wobei offenbar γ_5 antikommutativ mit $\gamma_1\gamma_4$ ist und den Betrag $\gamma_5^2 = 1$ besitzt, so geht (5) nach linksseitiger Multiplikation mit γ_1 über in

$$\left\{\frac{d}{dx} + \varkappa\gamma_1\gamma_4 (vx - E) + \varkappa K\gamma_5\right\} \chi = 0. \tag{5a}$$

Es ist angezeigt, rationelle Einheiten einzuführen; mit

$$\xi = \sqrt{\frac{\varkappa}{v}} (vx - E), \tag{8}$$

$$k = \sqrt{\frac{\varkappa}{v}} K \tag{9}$$

ergibt sich aus (5a)

$$\left\{\frac{d}{d\xi} + \gamma_1\gamma_4 \xi + \gamma_5 k\right\} \chi = 0. \tag{10}$$

Man könnte diese Gleichung dadurch integrieren, daß man nun für die γ_ν in üblicher Weise vierreihige Matrizen und für χ einen Satz von vier Funktionen einführt und das so entstehende Simultansystem von vier Differentialgleichungen erster Ordnung löst. Einfacher läßt sich jedoch die Integration von (10) durchführen, wenn man die γ_ν nicht spezialisiert, sondern nur ihre Vertauschungsrelationen benutzt und χ als Linearaggregat der γ_ν anschreibt*.

Es empfiehlt sich, χ in der Form

$$\chi = [f(\xi) + \gamma_5 g(\xi)] \cdot (1 + i\gamma_1\gamma_4) \Gamma \tag{11}$$

anzusetzen, wobei f und g keine γ_ν enthalten und Γ einen beliebigen, aus den γ_ν zusammengesetzten Operator bedeuten möge. Führt man diesen

* F. Sauter, ZS. f. Phys. **63**, 803, 1930; **64**, 295, 1930.

Ansatz in (10) ein, so erhält man wegen des Faktors $1 + i\gamma_1\gamma_4$ die Beziehung

$$\left\{\left[\frac{df}{d\xi} - i\xi f + kg\right] + \gamma_5\left[\frac{dg}{d\xi} + i\xi g + kf\right]\right\}(1 + i\gamma_1\gamma_4)\,\Gamma = 0.$$

Multipliziert man diese Gleichung von links mit $1 \pm i\gamma_1\gamma_4$, so erkennt man, daß die Ausdrücke in den beiden eckigen Klammern einzeln verschwinden müssen:

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{d}{d\xi} - i\xi\right) f + kg &= 0,\\ \left(\frac{d}{d\xi} + i\xi\right) g + kf &= 0.\end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Diese Gleichungen lassen sich leicht lösen. Versteht man unter $F(\alpha, \gamma, x)$ eine entartete hypergeometrische Funktion, definiert durch die in der ganzen komplexen Ebene konvergierende Reihe

$$F(\alpha,\gamma,x) = \sum_0^\infty \frac{\Gamma(\alpha+\nu)}{\Gamma(\alpha)}\,\frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma+\nu)}\,\frac{x^\nu}{\nu!}, \tag{13}$$

so kann man die beiden Lösungen von (12) in der Form anschreiben:

$$\left.\begin{aligned} f_1 &= e^{\frac{i\xi^2}{2}} F\left(-\frac{k^2}{4i}, \frac{1}{2}, -i\xi^2\right),\\ g_1 &= -k\xi e^{\frac{i\xi^2}{2}} F\left(-\frac{k^2}{4i}+1, \frac{3}{2}, -i\xi^2\right),\end{aligned}\right\} \tag{14a}$$

$$\left.\begin{aligned} f_2 &= -k\xi e^{\frac{i\xi^2}{2}} F\left(-\frac{k^2}{4i}+\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, -i\xi^2\right),\\ g_2 &= e^{\frac{i\xi^2}{2}} F\left(-\frac{k^2}{4i}+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -i\xi^2\right).\end{aligned}\right\} \tag{14b}$$

Man verifiziert leicht auf Grund der Beziehung

$$F(\alpha,\gamma,x) = e^x F(\gamma-\alpha, \gamma, -x),$$

daß

$$f_1 = g_2^*, \quad f_2 = g_1^*, \tag{15}$$

wobei der Stern den komplex-konjugierten Wert bedeutet.

Im folgenden wird neben der durch (14) gegebenen Reihenentwicklung auch eine Integraldarstellung für f und g in erhöhtem Maße Verwendung finden. Wir leiten dazu eine solche für die Funktion

$$\varphi = e^{\frac{i\xi^2}{2}} F(\alpha,\gamma,-i\xi^2) \tag{16}$$

ab*. Wegen (13) gilt für φ die Entwicklung

$$\varphi = e^{\frac{i\xi^2}{2}} \sum_0^\infty \binom{-\alpha}{\nu} \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma+\nu)} (i\xi^2)^\nu.$$

Für $\frac{1}{\Gamma(\gamma+\nu)}$ möge die bekannte Integraldarstellung der Gammafunktionen

$$\frac{1}{\Gamma(n+1)} = \frac{e^{i\pi n}}{2i\pi} \int \frac{e^{-t}\,dt}{t^{n+1}}$$

eingeführt werden; der Integrationsweg ist hierbei eine Schleife um $t = 0$, die in der Richtung der positiven reellen Achse ins Unendliche geht. Die Summation läßt sich dann durchführen und ergibt

$$\varphi = \frac{\Gamma(\gamma)}{2\pi} e^{i\pi(\gamma - 3/2)} e^{\frac{i\xi^2}{2}} \int e^{-t} t^{\alpha-\gamma} (t - i\xi^2)^{-\alpha}\,dt.$$

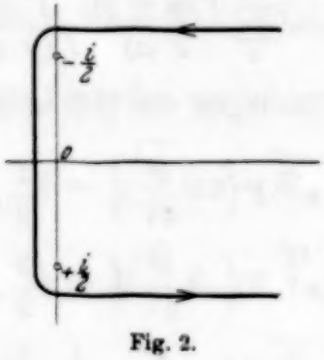


Fig. 2.

Eine symmetrische Form erhält man durch die Transformation

$$t = \xi^2\left(s + \frac{i}{2}\right);$$

es ergibt sich

$$\varphi = \frac{\Gamma(\gamma)}{2\pi} e^{i\pi(\gamma - 3/2)} |\xi|^{2-2\gamma} \int e^{-\xi^2 s} \left(s + \frac{i}{2}\right)^{\alpha-\gamma} \left(s - \frac{i}{2}\right)^{-\alpha} ds. \quad (16a)$$

Der Integrationsweg ist aus Fig. 2 zu ersehen. Die Argumente von $s \pm \frac{i}{2}$ laufen von 0 bis 2π.

---

* Die von W. Gordon [Ann. d. Phys. (5) **2**, 1031, 1929] gegebene Integraldarstellung ist für die folgenden Rechnungen nicht bequem.

Führt man diesen Ausdruck in (14) ein, so erhält man die Integraldarstellungen für die Lösungen:

$$\left.\begin{aligned} f_1 &= -\frac{1}{2\sqrt{\pi}}|\xi|\int e^{-\xi^2 s}\left(s+\frac{i}{2}\right)^{-\frac{k^2}{4i}-\frac{1}{2}}\left(s-\frac{i}{2}\right)^{\frac{k^2}{4i}} ds,\\ g_1 &= -\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\frac{k|\xi|}{2\xi}\int e^{-\xi^2 s}\left(s+\frac{i}{2}\right)^{-\frac{k^2}{4i}-\frac{1}{2}}\left(s-\frac{i}{2}\right)^{\frac{k^2}{4i}-1} ds, \end{aligned}\right\} \tag{17a}$$

$$\left.\begin{aligned} f_2 &= -\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\frac{k|\xi|}{2\xi}\int e^{-\xi^2 s}\left(s+\frac{i}{2}\right)^{-\frac{k^2}{4i}-1}\left(s-\frac{i}{2}\right)^{\frac{k^2}{4i}-\frac{1}{2}},\\ g_2 &= -\frac{1}{2\sqrt{\pi}}|\xi|\int e^{-\xi^2 s}\left(s+\frac{i}{2}\right)^{-\frac{k^2}{4i}}\left(s-\frac{i}{2}\right)^{\frac{k^2}{4i}-\frac{1}{2}}. \end{aligned}\right\} \tag{17b}$$

Man verifiziert leicht, daß diese Ausdrücke die Gleichungen (12) befriedigen. Das Absolutzeichen bei ξ ist notwendig, um die durch (14) gegebene Symmetrie der Funktionen f und g zur Stelle $\xi = 0$ und den stetigen Anschluß an dieser Stelle zu gewährleisten*.

2. *Reihenentwicklungen für f und g bei großem k.*

Für die physikalische Anwendung ist die Kenntnis des Verlaufes von f und g in Abhängigkeit von der unabhängigen Veränderlichen notwendig. Die Reihenentwicklungen, die man aus (14) unter Verwendung von (13) erhält, konvergieren nur für sehr kleine Werte von ξ und k so gut, daß man sich auf die ersten paar Glieder beschränken kann. Für größere Werte von ξ und k ist diese Entwicklung zum praktischen Rechnen nicht geeignet.

Es ist angezeigt, sich über die Größenordnung von k klar zu werden; definitionsgemäß ist [vgl. (6) und (9)]

$$k = \sqrt{\frac{2\pi}{hc}\cdot\frac{E_0^2 + c^2(p_y^2+p_z^2)}{v}}.$$

Sind die Impulskomponenten in der y- und z-Richtung vernachlässigbar klein gegenüber E_0/c, so hängt k nur von der Größe des Potentialanstieges ab. Setzt man die Zahlenwerte ein und drückt v/e in Volt/cm aus, so gilt

$$k = \frac{1{,}15\cdot 10^6}{\sqrt{v/e}}.$$

* Man beachte, daß der Punkt $\xi = 0$ eine Singularität für die Integraldarstellung (16a) bedeutet.

Man erkennt, daß auch für die höchsten elektrostatisch herstellbaren Felder von einigen Millionen Volt/cm k noch immer um einige Zehnerpotenzen größer als 1 ist. Erst für extrem hohe, praktisch nie realisierbare Felder von 10^{16} Volt/cm wird k vergleichbar mit 1. Wir werden uns also im folgenden nur mit dem Falle $k \gg 1$ eingehender zu befassen haben.

Zur Erzielung rascher Konvergenz erscheint es daher aussichtsreich, f und g in Reihen nach fallenden Potenzen von k zu entwickeln, was auf Grund der Debyeschen Sattelpunktsmethode geschehen kann. Die zu entwickelnden Funktionen (17) besitzen den Bau

$$F(\xi) = \int e^{-\xi^2 s} \left(\frac{s + \frac{i}{2}}{s - \frac{i}{2}} \right)^{\frac{k^2 i}{4}} G(s)\, ds, \tag{18}$$

wobei die Funktion $G(s)$ als langsam veränderlich gegenüber den ersten beiden Faktoren des Integranden angesehen werden kann. Mit der Abkürzung

$$h(s) = \xi^2 s - \frac{k^2 i}{4} \log \frac{s + \frac{i}{2}}{s - \frac{i}{2}}$$

nimmt F die Form an

$$F = \int e^{-h(s)} G(s)\, ds. \tag{18a}$$

Dieses Integral wird in der Weise ausgewertet, daß man einen (Sattel-) Punkt sucht, an dem der Integrand ein möglichst scharfes Maximum besitzt; führt man dann den Integrationsweg über diesen Punkt und entwickelt den Integranden an dieser Stelle, so erhält man eine rasch abfallende Reihe, die man, wenigstens in unserem Falle, nach dem ersten Glied abbrechen kann.

Als Ort der Sattelpunkte erhält man aus

$$\frac{dh(s)}{ds} = 0$$

die beiden Punkte

$$s_{1,2} = \pm \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k^2}{\xi^2} - 1}. \tag{19}$$

Sie liegen, je nachdem $|\xi|$ kleiner oder größer als k ist, auf der reellen oder imaginären Achse.

Den Punkten $\xi = \pm k$ kommt demnach mathematisch eine Sonder stellung zu. Man überlegt sich leicht, daß sie auch physikalisch ausgezeichnet sind. Wegen (6), (8) und (9) sind es die Punkte, für die

$$(E - v\,x)^2 = E_0^2 + c^2\,(p_y^2 + p_z^2)$$

gilt; d. h. in diesen Punkten verschwindet, klassisch gesprochen, die Impulskomponente p_x in der Feldrichtung, sie stellen somit die Umkehrpunkte der klassischen Bahn dar, die im Gebiet $|\,\xi\,| > k$ liegt, während $|\,\xi\,| < k$ das klassisch verbotene Gebiet darstellt.

Zur Berechnung von (18a) müssen wir uns noch über den Verlauf der Integrationswege (I.W.) über die Sattelpunkte klarwerden. Man legt sie bekanntlich mit Vorteil so, daß der Realteil des Exponenten $-R(h)$ möglichst rasch abnimmt, also so, daß der Imaginärteil von h konstant bleibt. Schreibt man s in der Form

$$s = \sigma + i\tau,$$

so wird letzterer gegeben durch

$$J\,(h\,(s)) = \xi^2\,\tau - \frac{k^2}{8}\log\frac{\sigma^2 + (\tau + \frac{1}{2})^2}{\sigma^2 + (\tau - \frac{1}{2})^2} = J\,(h\,(s_0)).$$

Wir wollen nun die beiden Fälle $|\,\xi\,| \lessgtr k$ getrennt behandeln:

1. $|\,\xi\,| < k$. In diesem Falle liegen die Sattelpunkte auf der reellen Achse. Die I.-W. werden nach obigem gegeben durch

$$\xi^2\,\tau - \frac{k^2}{8}\log\frac{\sigma^2 + (\tau + \frac{1}{2})^2}{\sigma^2 + (\tau - \frac{1}{2})^2} = 0.$$

Ihr Verlauf ist aus Fig. 3 zu entnehmen. (Die reelle Achse $\sigma = 0$ ist auch ein Zweig der I.-W.) Die Pfeile bedeuten Abnahme des Realteiles von h, also Zunahme des Integranden. Einen brauchbaren I.-W., der sich stetig in den I.-W. der Fig. 2 deformieren läßt, erhält man, wenn man von $+\infty$ geradlinig nach s_2, von dort auf der gezeichneten Kurve über s_1 im positiven Sinne um die beiden Verzweigungspunkte $\pm\,\frac{i}{2}$ herum und wieder geradlinig von s_2 nach $+\infty$ geht (vgl. die gestrichelte Kurve in Fig. 3, die der Deutlichkeit halber neben den richtigen Integrationswegen gezeichnet wurde. Die geradlinigen Teile des I.-W. laufen auf verschiedenen

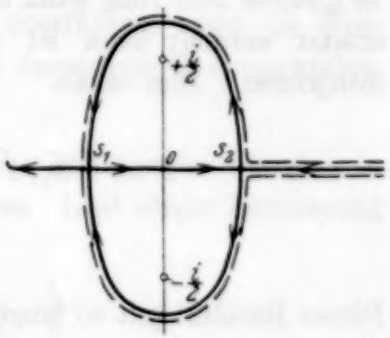


Fig. 3.

Riemannschen Blättern). Den maximalen Wert nimmt der Integrand an der Stelle

$$s_1 = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{k^2}{\xi^2}-1}$$

an*; die Entwicklung von $h(s)$ in diesem Sattelpunkt lautet

$$h(s) = h(s_1) - (s-s_1)^2 \cdot \frac{2\xi^4}{k^2}\sqrt{\frac{k^2}{\xi^2}-1} + \cdots$$

mit

$$h(s_1) = -\frac{\xi^2}{2}\sqrt{\frac{k^2}{\xi^2}-1} - \frac{k^2}{2}\operatorname{Arc\,sin}\frac{|\xi|}{k}.$$

Es gilt nämlich wegen der oben gemachten Festsetzung über die Argumente von $s \pm \frac{i}{2}$

$$s_1 + \frac{i}{2} = \frac{1}{2}\frac{k}{|\xi|}\, e^{i\left(\frac{\pi}{2} + \operatorname{Arc\,cos}\frac{|\xi|}{k}\right)},$$

$$s_1 - \frac{i}{2} = \frac{1}{2}\frac{k}{|\xi|}\, e^{i\left(\frac{3\pi}{2} - \operatorname{Arc\,cos}\frac{|\xi|}{k}\right)},$$

wobei Arc sin und Arc cos die Hauptwerte der zyklometrischen Funktionen (zwischen 0 und $\pi/2$) bezeichnen.

Zur Berechnung von F müßte man neben $e^{-h(s)}$ auch $G(s)$ nach Potenzen von $s - s_1$ entwickeln und gliedweise integrieren. Wir wollen uns jedoch auf das erste Reihenglied beschränken. (Die Reihe geht nach steigenden Potenzen von $1/\xi^2$, fällt daher bei genügend großen $\xi^2 \gg 1$ sehr rasch ab). Dann kann $G(s)$ als konstant vor das Integral gezogen werden und es gilt

$$F = G(s_1)\, e^{-h(s_1)} \int e^{(s-s_1)^2 \cdot \frac{2\xi^4}{k^2}\sqrt{\frac{k^2}{\xi^2}-1}}\, ds + \cdots$$

In gleicher Näherung kann der I.-W. durch seine Tangente im Sattelpunkt ersetzt werden; dann ist geradlinig von $s_1 + i\infty$ nach $s_1 - i\infty$ zu integrieren. Man erhält

$$F = G(s_1)\, e^{-h(s_1) - \frac{i\pi}{2}} \frac{k\sqrt{\frac{\pi}{2}}}{\xi^2\sqrt[4]{\frac{k^2}{\xi^2}-1}} + \cdots \qquad (20a)$$

Dieses Resultat gilt so lange, als $\sqrt{\frac{k^2}{\xi^2}-1}$ größer oder mindestens noch vergleichbar mit 1 ist, da in der Entwicklung (20a) diese Wurzel in den

* Der Strich | an der Wurzel $\sqrt{\ }$ soll in üblicher Weise andeuten, daß ihr positiver Wert zu nehmen ist.

Nennern auftritt. Der Fall $|\xi| \sim k$ muß gesondert behandelt werden. Hier rücken die beiden Sattelpunkte in den Koordinatensprung und man wird mit Vorteil von der Stelle $|\xi| = k$ aus entwickeln. Da wir diese Entwicklung im folgenden nicht brauchen, möge ihre Ableitung der Kürze halber unterdrückt werden. Das Resultat lautet

$$F = G(0)\, e^{\frac{k^2\pi}{4} - \frac{i\pi}{2}} \cdot \frac{\sqrt{3}}{(6k)^{2/3}} \left(\Gamma\left(\tfrac{1}{3}\right) - \frac{\Gamma\left(-\tfrac{1}{3}\right)}{(6k)^{2/3}} \left[\left(\frac{d \log G}{ds} \right)_{s=0} + k^2 - \xi^2 \right] \right) + \cdots, \quad (20\,\mathrm{b})$$

gültig für $|\xi^2 - k^2| \ll 1$.

2. $|\xi| > k$. Hier liegen die Sattelpunkte auf der imaginären Achse. Die I.-W. erhält man wegen $\sigma_{1,2} = 0$, $\tau_{1,2} = \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{k^2}{\xi^2}}$:

$$\xi^2 \tau - \frac{k^2}{8} \log \frac{\sigma^2 + (\tau + \frac{1}{2})^2}{\sigma^2 + (\tau - \frac{1}{2})^2} = \xi^2 \tau_{1,2} - \frac{k^2}{4} \log \frac{\tau_{1,2} + \frac{1}{2}}{\tau_{1,2} - \frac{1}{2}}$$

(s. Fig. 4; die Pfeile haben die gleiche Bedeutung wie in Fig. 3). Einen brauchbaren I.-W. erhält man in folgender Weise: Von $+\infty$ kommend um den Verzweigungspunkt $+\frac{i}{2}$ im positiven Sinne herum und über den Sattelpunkt s_1 wieder nach $+\infty$ zurück; dann über den zweiten Sattelpunkt s_2, um den Verzweigungspunkt $-\frac{i}{2}$ wieder im positiven Sinne herum und zurück nach $+\infty$ (s. die gestrichelte Kurve in Fig. 4). Dieser I.-W. läßt sich in den der Fig. 2 offenbar stetig überführen, wenn die Wegstücke $s_1 \to \infty$ und $\infty \to s_2$ auf einem und demselben Riemannschen Blatte liegen.

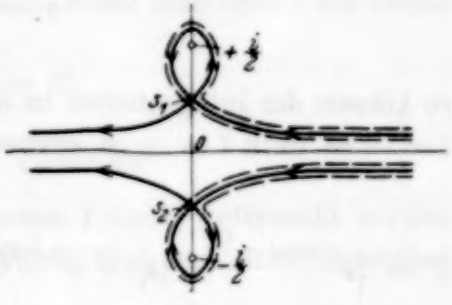


Fig. 4.

Zur Bestimmung von F muß man somit die Beiträge des Integrals in der Umgebung der beiden Sattelpunkte addieren. Laut obiger Festsetzung gilt

$$\left.\begin{aligned} s_\nu + \frac{i}{2} &= \frac{e^{\frac{i\pi}{2}}}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{k^2}{\xi^2}}\right), \\ s_\nu + \frac{i}{2} &= \frac{e^{\frac{3i\pi}{2}}}{2} \left(1 \mp \sqrt{1 - \frac{k^2}{\xi^2}}\right), \end{aligned}\right\} \quad (\nu = 1, 2)$$

(das obere Zeichen bezieht sich auf s_1, das untere auf s_2). Für $h(s)$ erhält man die Entwicklung

$$h(s) = h(s_\nu) \pm (s - s_\nu)^2 \frac{2\xi^4 i}{k^2}\sqrt{1 - \frac{k^2}{\xi^2}} + \cdots$$

mit

$$h(s_\nu) = \pm \frac{i}{2}\xi^2\sqrt{1 - \frac{k^2}{\xi^2}} \mp \frac{k^2 i}{4}\log\frac{1 + \sqrt{1 - \frac{k^2}{\xi^2}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{k^2}{\xi^2}}}.$$

Die I.-W. schneiden in den Sattelpunkten die imaginäre Achse unter 45^0; setzen wir in der Umgebung des ersten Sattelpunktes

$$s = s_1 + te^{-\frac{i\pi}{4}},$$

in der des zweiten

$$s = s_2 + te^{-\frac{3i\pi}{4}},$$

so können die Integrationen in der betrachteten Näherung geradlinig von $t = -\infty$ nach $t = +\infty$ erstreckt werden. Man erhält so

$$\left.\begin{aligned} F = {} & \left\{e^{-h(s_1) - \frac{i\pi}{4}} G(s_1) + e^{-h(s_2) - \frac{3i\pi}{4}} G(s_2)\right\} \\ & \cdot \int_0^\infty e^{-\frac{2\xi^4}{k^2}\sqrt{1 - \frac{k^2}{\xi^2}}\, t^2}\, dt + \cdots \\ = {} & \frac{k\sqrt{\frac{\pi}{2}}}{\xi^2\sqrt[4]{1 - \frac{k^2}{\xi^2}}}\left\{e^{-h(s_1) - \frac{i\pi}{4}} G(s_1) + e^{-h(s_2) - \frac{3i\pi}{4}} G(s_2)\right\} + \cdots \end{aligned}\right\} \quad (20\,c)$$

Diese Entwicklung schreitet nach Potenzen von $1/k^2$ fort, konvergiert daher für beliebige Werte von ξ genügend stark, daß man sich mit der ersten Näherung begnügen kann. Sie verliert, wie im ersten Falle, ihre Gültigkeit bei Annäherung von $|\xi|$ an die Stelle k, in welchem Grenzfalle die Entwicklung (20b) anzuwenden ist.

Geht man mit den Ausdrücken (20a) und (20c) in die Funktionen (17) ein, so erhält man für das erste Lösungssystem

$$\left.\begin{aligned} |\xi|<k\colon\ f_1 &= \frac{1}{2\sqrt[4]{1-\frac{\xi^2}{k^2}}}\, e^{\frac{k|\xi|}{2}\sqrt{k^2-\xi^2}+\frac{k^2+i}{2}\operatorname{Arc\,sin}\frac{|\xi|}{k}}, \\ g_1 &= \frac{-1}{2\sqrt[4]{1-\frac{\xi^2}{k^2}}}\,\frac{|\xi|}{\xi}\, e^{\frac{k|\xi|}{2}\sqrt{k^2-\xi^2}+\frac{k^2-i}{2}\operatorname{Arc\,sin}\frac{|\xi|}{k}}; \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

$$\left.\begin{aligned} |\xi|>k\colon\ f_1 &= \frac{k e^{\frac{k^2\pi}{4}}}{2|\xi|\sqrt{w}}\left\{\frac{i e^{-\frac{i\xi^2 w}{2}+\frac{k^2 i}{4}\log\frac{1+w}{1-w}}}{\sqrt{1+w}}+\frac{e^{\frac{i\xi^2 w}{2}-\frac{k^2 i}{4}\log\frac{1+w}{1-w}}}{\sqrt{1-w}}\right\}, \\ g_1 &= +\frac{k e^{\frac{k^2\pi}{4}}}{2\xi\sqrt{w}}\left\{-\frac{e^{-\frac{i\xi^2 w}{2}+\frac{k^2 i}{4}\log\frac{1+w}{1-w}}}{\sqrt{1-w}}+\frac{i e^{\frac{i\xi^2 w}{2}-\frac{k^2 i}{4}\log\frac{1+w}{1-w}}}{\sqrt{1+w}}\right\}, \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

wobei w zur Abkürzung für $\sqrt{1-\frac{k^2}{\xi^2}}$ gesetzt wurde. Die entsprechenden Entwicklungen für das zweite Lösungssystem erhält man daraus auf Grund der Beziehungen (15):

$$f_2 = g_1^*, \quad g_2 = f_1^*.$$

3. *Diskussion der Lösungen.*

Zuerst möge der Verlauf der Funktionen f und g untersucht werden. Wie aus (14) zu entnehmen ist, sind sie symmetrisch bzw. antisymmetrisch zum Punkte $\xi = 0$, und zwar ist die eine von den beiden Funktionen gerade, wenn die andere ungerade ist. Ihren Verlauf kann man aus den Entwicklungen (21) und (22) ersehen. Für $\xi < -k$ und $\xi > +k$ stellen sie eine Schwingung mit veränderlicher Frequenz und Amplitude dar, wie in Fig. 5 schematisch angedeutet ist. (Die Funktionen sind wesentlich komplex, Fig. 5 dient daher nur zur rohen Orientierung über den Funktionsverlauf.) Im Zwischengebiet fällt ihr absoluter Betrag vom Punkte $\xi = -k$ angenähert nach einer e-Potenz ab bis zum Werte 1 oder 0 [vgl. (14)] und steigt dann wieder exponentiell an.

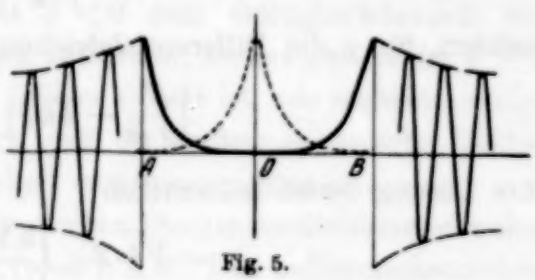


Fig. 5.

Es muß bemerkt werden, daß dieser exponentielle Abfall der Funktionen gegen den Punkt $\xi = 0$ hin nur durch die spezielle Wahl unserer Lösungssysteme bedingt ist. Würde man einen I.-W. benutzen, bei dem der zweite Sattelpunkt

$$s_2 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{k^2}{\xi^2} - 1}$$

in Fig. 3 den wesentlichen Beitrag zum Integranden liefert, so würde man einen exponentiellen Anstieg der Funktionen gegen den Nullpunkt hin erhalten. Ein solcher I.-W. wird z. B. durch eine Schleife gegeben, die wie in Fig. 2 aus dem Positiv-reell-Unendlichen kommt, jedoch nur um einen der beiden Verzweigungspunkte herumführt. Eine geeignete Linearkombination unserer beiden Lösungssysteme muß daher den erwähnten Anstieg geben. Die punktierte Kurve in Fig. 5 soll diese Möglichkeit schematisch andeuten.

Es dürfte nicht unangebracht sein, diese Verhältnisse mit denen der nicht relativistischen Wellenmechanik zu vergleichen. Die Schrödingergleichung lautet für das eindimensionale Problem*

$$\left\{\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t} + v x\right)\right\}\psi = 0.$$

Durch den Ansatz ($\bar{E}$ = nichtrelativistische Energie)

$$\psi = e^{-\frac{2\pi i}{h}\bar{E}t}\chi(x)$$

erhält man, wenn man noch für x die neue Veränderliche

$$\bar{\xi} = \sqrt{\frac{\varkappa}{v}}(v x - \bar{E})$$

einführt, für χ die Differentialgleichung

$$\left\{\frac{d^2}{d\bar{\xi}^2} - 2k\bar{\xi}\right\}\chi(\bar{\xi}) = 0.$$

Ihre Lösung lautet bekanntlich

$$\chi = \sqrt{\bar{\xi}}\cdot Z_{1/3}\left(\frac{2\sqrt{-2k}}{3}\bar{\xi}^{3/2}\right),$$

wenn $Z_p(x)$ eine beliebige Lösung der Besselschen Differentialgleichung

$$\left\{\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{x}\frac{d}{dx} + 1 - \frac{p^2}{x^2}\right\}Z_p(x) = 0$$

---

* Im folgenden soll $p_y = p_z = 0$ gesetzt werden. Dann ist wegen (6) und (9)

$$k = \sqrt{\frac{\varkappa}{v}}\cdot E_0 = \sqrt{\frac{2\pi}{hcv}}\cdot mc^2.$$

bedeutet. Der Verlauf von χ wird schematisch durch die Fig. 6 dargestellt: Für negative Werte von $\bar{\xi}$ ist das Argument von $Z_{1/3}$ reell, die Funktionen daher periodisch; für positives $\bar{\xi}$ ist das Argument komplex, χ stellt sich dar als Überlagerung eines exponentiell ansteigenden und eines exponentiell abfallenden Astes (Aufspaltung von $Z_{1/3}$ in die beiden Hankelschen Funktionen $H^{(1)}_{1/3}$ und $H^{(2)}_{1/3}$).

Um den Übergang vom relativistischen zum nichtrelativistischen Fall durchzuführen, berücksichtigen wir, daß

$$E = \bar{E} + E_0,$$

daß also

$$\xi = \bar{\xi} - k.$$

Das Koordinatensystem der Fig. 5 ist daher um die Strecke k gegen das von Fig. 6 nach links verschoben, dem Punkt $\bar{\xi} = 0$ von Fig. 6 entspricht der Punkt A ($\xi = -k$) von Fig. 5. Der Übergang zum nichtrelativistischen Fall bedeutet den Grenzübergang $\lim k \to \infty$, also $\lim E_0 \to \infty$ und damit auch $\lim k \to \infty$. Bei diesem Übergang rücken also die Punkte O und B der Fig. 5, die ja, bezogen auf das nichtrelativistische System mit A als Ursprung, die Abszissen k und $2k$ haben, ins positiv Unendliche. Die rechte Hälfte der Fig. 5 fällt somit fort und die linke Hälfte wird auf die ganze Strecke von $-\infty$ bis $+\infty$ auseinandergezogen, wodurch offenbar der Funktionsverlauf der Fig. 5 entsteht.

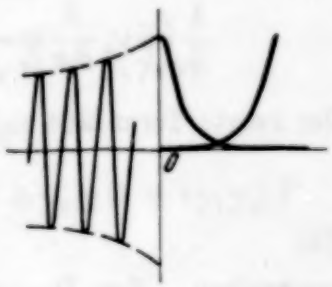


Fig. 6.

Während demnach das Gebiet $\xi < 0$ dem Gültigkeitsbereich der Schrödingerschen Wellenfunktionen entspricht, besitzt das Gebiet $\xi > 0$ kein nichtrelativistisches Analogon. Dieses Gebiet ist, wie sogleich gezeigt werden soll, dadurch charakterisiert, daß der wellenmechanische Vektor des Impulses dem der Geschwindigkeit entgegengerichtet ist.

Bekanntlich entspricht in der Diracschen Theorie der dreidimensionalen Geschwindigkeit u_ν der Operator $ic\gamma_\nu$ ($\nu = 1, 2, 3$). Den wellenmechanischen Erwartungswert dieses Operators erhält man in der Form

$$[u_\nu] = ic\,\bar{\psi}\gamma_\nu\psi. \tag{23}$$

Hierbei bedeutet $\bar{\psi}$ die zu ψ adjungierte Wellenfunktion, die der Gleichung

$$\bar{\psi}\left\{-\gamma_1\frac{\partial}{\partial x}-\gamma_2\frac{\partial}{\partial y}-\gamma_3\frac{\partial}{\partial z}+\gamma_4\left(-\frac{1}{ic}\frac{\partial}{\partial t}+\varkappa v x\right)+\varkappa E_0\right\} = 0 \tag{2a}$$

genügt. Um eine Beziehung zwischen der durch (23) gegebenen Größe $[u_x]$ und dem Erwartungswert $[p_x]$ des Impulses in der Feldrichtung zu gewinnen, multiplizieren wir die Gleichung (2) von links mit $\bar{\psi}\gamma_4\gamma_1$, die Gleichung (2a) von rechts mit $\gamma_1\gamma_4\psi$ und addieren; es ergibt sich

$$\left(\bar{\psi}\gamma_4\frac{\partial}{\partial x}\psi - \frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x}\gamma_4\psi\right) + \frac{\partial}{\partial y}(\bar{\psi}\gamma_4\gamma_1\gamma_2\psi) + \frac{\partial}{\partial z}(\bar{\psi}\gamma_4\gamma_1\gamma_3\psi)$$
$$- \bar{\psi}\gamma_1\left(\frac{1}{ic}\frac{\partial}{\partial t} + \varkappa v x\right)\psi + \left(\frac{1}{ic}\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial t} - \varkappa v x\bar{\psi}\right)\gamma_1\psi = 0.$$

Bei unendlich scharf bestimmtem Impuls in der y- und z-Richtung verschwinden die Glieder mit $\partial/\partial y$ und $\partial/\partial z$ [die durch (4) gegebene Abhängigkeit von y und z fällt aus den quadratischen Ausdrücken $\bar{\psi}\gamma_4\gamma_1\gamma_{2,3}\psi$ heraus]. Da wir einen stationären Zustand von der Energie E betrachten, kann man die Zeitdifferentiationen ausführen und man erhält

$$\frac{1}{2}\left(\bar{\psi}\gamma_4\frac{\partial}{\partial x}\psi - \frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x}\gamma_4\psi\right) + \varkappa(E - v x)\bar{\psi}\gamma_1\psi = 0. \tag{24}$$

Der zweite Term läßt sich wegen (23) in der Form

$$-\frac{2\pi i}{h}\frac{E - v x}{c^2}[u_x]$$

anschreiben. Zur Deutung des ersten Ausdruckes berücksichtigen wir, daß der Impulsoperator in der Diracschen Theorie durch $\frac{h}{2\pi i}\gamma_4\frac{\partial}{\partial x}$, gegeben wird; der erste Term von (24) stellt daher den symmetrisierten Erwartungswert des Impulses $[p_x]$ dar, noch multipliziert mit dem Faktor $\frac{2\pi i}{h}$; (24) läßt sich daher in der Form anschreiben

$$[p_x] = \frac{E - v x}{c^2}[u_x]. \tag{25}$$

Diese Gleichung besagt somit, daß für $E > v x$ [oder wegen (8) für $\xi < 0$] Impuls und Geschwindigkeit das gleiche Vorzeichen tragen, während sie für $E < v x$ (oder $\xi > 0$) entgegengesetzt gerichtet sind, wie zu beweisen war. Man beachte übrigens, daß (25) die wellenmechanische Übersetzung des relativistischen Zusammenhangs zwischen Impuls und Geschwindigkeit

$$p_x = \frac{m u_x}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}}$$

darstellt, da

$$E - v x = \frac{m c^2}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}}.$$

Für die Anwendung im nächsten Kapitel möge hier noch der Wert für die Geschwindigkeit $[u_x]$ in seiner Abhängigkeit von den Teilfunktionen f und g ausgerechnet werden. Hierzu führen wir für ψ den aus (4) und (11) sich ergebenden Ausdruck

$$\psi = [f + \gamma_5 g] \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}(y p_y + z p_z - E t)} (1 + i \gamma_1 \gamma_4) \Gamma \tag{26a}$$

ein; man überzeugt sich leicht in der gleichen Weise wie im ersten Abschnitt, daß der entsprechende Ausdruck für $\bar{\psi}$ gegeben wird durch

$$\bar{\psi} = \bar{\Gamma} (1 - i \gamma_1 \gamma_4) [f^* + \bar{\gamma}_5 g^*] e^{-\frac{2\pi i}{h}(y p_y + z p_z - E t)}. \tag{26b}$$

$\bar{\gamma}_5$ bedeutet die zu γ_5 [siehe (7)] adjungierte Größe

$$\bar{\gamma}_5 = -\frac{1}{K}(E_0 + i c \gamma_2 p_y + i c \gamma_3 p_z) \gamma_1 = -\gamma_1 \gamma_5 \gamma_1.$$

Bildet man nun die Dichte $\bar{\psi} \gamma_4 \psi$, so erhält man

$$\begin{aligned} \bar{\psi} \gamma_4 \psi &= \bar{\Gamma}(1 - i \gamma_1 \gamma_4)(f^* - \gamma_1 \gamma_5 \gamma_1 g^*) \gamma_4 (f + \gamma_5 g)(1 + i \gamma_1 \gamma_4) \Gamma \\ &= (f f^* + g g^*) \Delta, \end{aligned} \tag{27}$$

wobei

$$\Delta = 2 \overline{\Gamma} \gamma_4 (1 + i \gamma_1 \gamma_4) \Gamma$$

einen konstanten Operator bedeutet†. Analog ergibt sich

$$[u_x] = i c \bar{\psi} \gamma_1 \psi = -c (f f^* - g g^*) \Delta \tag{28}$$

$[u_x]$ ist bei dem betrachteten stationären Zustand auch räumlich konstant, wie man auf Grund von (12) leicht nachweisen kann. Dies folgt ja auch schon aus der Divergenzbedingung für den Strom $S_\nu = e [u_\nu]$, da wir einen stationären Zustand betrachten, bei dem die Stromkomponenten in der y- und z-Richtung konstant sind (ebene Welle!).

Den Wert von (28) berechnet man wegen dieser Konstanz am einfachsten für die Stelle $\xi = 0$. Stellt man die allgemeinen Funktionen ψ als Linearkombination aus den beiden Teilfunktionen ψ_1 und ψ_2 zusammen, also

$$\psi = \alpha \psi_1 + \beta \psi_2 \tag{29}$$

und daher

$$f = \alpha f_1 + \beta f_2, \quad g = \alpha g_1 + \beta g_2, \tag{29a}$$

† Vgl. F. Sauter, ZS. f. Phys. **64**, 295, 1930; der Operator Δ wurde dort als Normierungsoperator bezeichnet.

so bestätigt man wegen (14) leicht, daß

$$ff^* - gg^* = \alpha\alpha^* - \beta\beta^* \tag{30}$$

ist, da ja $f_1(0) = g_2(0) = 1$, $f_2(0) = g_1(0) = 0$. Die aus den beiden Teillösungen ψ_1 und ψ_2 resultierenden Ströme setzen sich demnach ohne Interferenz zum Gesamtstrom in der x-Richtung zusammen.

4. Durchgang eines Elektrons durch ein Gegenfeld.

Wir wenden uns nun dem in der Einleitung angeführten Problem zu, die Wahrscheinlichkeit zu berechnen, daß ein Elektron aus dem Gebiet mit positivem in das mit negativem Impuls* übertritt. Zu diesem Zwecke betrachten wir den in Fig. 1 durch den Linienzug $ABCD$ dargestellten Potentialverlauf:

$$\left.\begin{array}{lllll} \text{I.} & -\infty < x < x_1 & \text{oder} & \xi < \xi_1 < -k \cdots V = v x_1, \\ \text{II.} & x_1 < x < x_2 & \text{„} & \xi_1 < \xi < \xi_2 & \cdots V = v x, \\ \text{III.} & x_2 < x < +\infty & \text{„} & k < \xi_2 < \xi & \cdots V = v x_2. \end{array}\right\} \tag{31}$$

Wir müssen nun die Diracgleichungen für die drei Fälle getrennt lösen und die drei Wellenfunktionen dann in den Punkten x_1 und x_2 stetig aneinander anschließen. Die Integration kann für alle drei Fälle nach der gleichen Methode erfolgen, wodurch der Anschluß wesentlich erleichtert wird.

Wir machen den Ansatz

$$\psi = [f + \gamma_5 g](1 + i\gamma_1\gamma_4)\, \Gamma\, e^{\frac{2\pi i}{h}(y p_y + z p_z - E t)}, \tag{32}$$

wobei γ_5 durch (6) und (7) gegeben ist. Führt man nun als neue Veränderliche wie oben

$$\xi = \sqrt{\frac{\varkappa}{v}}\,(v x - E) \tag{8}$$

ein, so erhält man genau wie im ersten Abschnitt für f und g die Gleichungen

$$\left.\begin{array}{lll} \text{I.} & \left(\frac{d}{d\xi} - i\xi_1\right) f + k g = 0, & \left(\frac{d}{d\xi} + i\xi_1\right) g + k f = 0, \\ \text{II.} & \left(\frac{d}{d\xi} - i\xi\right) f + k g = 0, & \left(\frac{d}{d\xi} + i\xi\right) g + k f = 0, \\ \text{III.} & \left(\frac{d}{d\xi} - i\xi_2\right) f + k g = 0, & \left(\frac{d}{d\xi} + i\xi_2\right) g + k f = 0. \end{array}\right\} \tag{33}$$

---

* Unter „positivem" bzw. „negativem" Impuls soll verstanden werden, daß der Impuls und die Geschwindigkeit gleich- bzw. entgegengerichtet sind. Im ersten Falle ist die kinetische Energie positiv, im letzteren negativ.

k ist durch (9) definiert, ξ_1 und ξ_2 ergeben sich aus (8) durch Einführung der Werte x_1 und x_2 an Stelle von x. Die Lösungen des zweiten Gleichungspaares (33) [das mit (12) identisch ist] schreiben wir unter Verwendung der beiden Konstanten α und β in der Form (29a), wobei f_1, g_1 und f_2, g_2 durch (14) gegeben sind. Für das erste und dritte Gebiet erhält man natürlich ebene Wellen von der Form $e^{\pm i q_{1,2} \xi}$, wobei q_1 und q_2 durch die Gleichungen

$$q_\nu^2 = \xi_\nu^2 - k^2, \qquad (\nu = 1, 2) \tag{34}$$

bestimmt sind†. Berechnet man aus (33) das Koeffizientenverhältnis, so ergeben sich mit den willkürlichen Konstanten a_ν und b_ν die Lösungen

$$\left.\begin{aligned} f &= a_\nu e^{i q_\nu \xi} + b_\nu e^{-i q_\nu \xi}, \\ g &= \frac{i}{k}\left[a_\nu (\xi_\nu - q_\nu) e^{i q_\nu \xi} + b_\nu (\xi_\nu + q_\nu) e^{-i q_\nu \xi}\right]; \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

$\nu = 1$ gilt für das Gebiet I, $\nu = 2$ für III.

Wir erreichen stetigen Anschluß der Wellenfunktionen an den Stellen x_1 und x_2 bzw. ξ_1 und ξ_2, wenn wir dort die Funktionen f und g einzeln aneinander anschließen. Dies führt zu den Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} a_1 e^{i q_1 \xi_1} + b_1 e^{-i q_1 \xi_1} &= \alpha F_1 + \beta G_1^*, \\ \frac{i}{k}\left[a_1 (\xi_1 - q_1) e^{i q_1 \xi_1} + b_1 (\xi_1 + q_1) e^{-i q_1 \xi_1}\right] &= \alpha G_1 + \beta F_1^*; \end{aligned}\right\} \tag{36a}$$

$$\left.\begin{aligned} \alpha F_2 + \beta G_2^* &= a_2 e^{i q_2 \xi_2} + b_2 e^{-i q_2 \xi_2}, \\ \alpha G_2 + \beta F_2^* &= \frac{i}{k}\left[a_2 (\xi_2 - q_2) e^{i q_2 \xi_2} + b_2 (\xi_2 + q_2) e^{-i q_2 \xi_2}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{36b}$$

Hierbei wurde zur Abkürzung wegen (14)

$$\left.\begin{aligned} F_\nu &= e^{\frac{i \xi_\nu^2}{2}} F\left(-\frac{k^2}{4i}, \frac{1}{2}, -i\xi_\nu^2\right), \\ G_\nu &= -k \xi_\nu e^{\frac{i \xi_\nu^2}{2}} F\left(-\frac{k^2}{4i} + 1, \frac{3}{2}, -i\xi_\nu^2\right) \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

gesetzt und (15) benutzt. Das Gleichungssystem (36) zur Bestimmung der sechs Größen a_ν, b_ν, α, β ist noch unbestimmt; zu den mathematischen Stetigkeitsbedingungen muß noch eine physikalische Bedingung hinzutreten, die das Verhalten der Wellenfunktion im Unendlichen festlegt.

---

† q_ν hängt mit dem gewöhnlichen Impuls p_ν durch die Beziehung $q_\nu = \sqrt{\frac{\varkappa}{v}}\, c p_\nu$ zusammen. Wegen $|\xi_\nu| > k$ ist q_ν reell und wir setzen fest: $q_\nu > 0$.

Es soll, wie schon des öfteren betont wurde, die Wahrscheinlichkeit ermittelt werden, daß ein Elektron aus dem Gebiet I mit positivem Impuls in das Gebiet III mit negativem Impuls übertritt. Wir müssen also von links her einen einfallenden Teilchenstrom annehmen, der zum Teil durch das Gebiet II hindurchtritt und im Gebiet III weiterläuft (von links nach rechts), zum Teil an den Trennungsflächen bei x_1 und x_2 reflektiert wird und einen rücklaufenden Strom im Gebiet I darstellt. Die Lösung muß also so gewählt werden, daß in III nur ein Strom in der Richtung von links nach rechts fließt und keiner in der umgekehrten Richtung. Die Stromkomponente in der x-Richtung für eine durch den Ausdruck (32) dargestellte Wellenfunktion wurde im dritten Abschnitt ermittelt [Gleichung (28)]. Angewendet auf die durch (35) dargestellte ebene Welle ergibt sich

$$S_x = -iec\bar{\psi}\gamma_1\psi = \frac{2ecq_\nu}{k^2}\left[a_\nu^* a_\nu(-\xi_\nu + q_\nu) + b_\nu^* b_\nu(\xi_\nu + q_\nu)\right]\Delta,$$

während die Teilchendichte durch (27) gegeben wird.

Für $\nu = 1$ erhält man daher wegen $\xi_1 < -q_1$ einen einfallenden Strom von der Stärke

$$S_e = \frac{2ecq_1}{k^2}(-\xi_1 + q_1)\, a_1^* a_1 \Delta$$

und einen reflektierten Strom

$$S_r = -\frac{2ecq_1}{k^2}(-\xi_1 - q_1)\, b_1^* b_1 \Delta;$$

für $\nu = 2$ stellt wegen $\xi_2 > q_2$

$$S_a = \frac{2ecq_2}{k^2}(\xi_2 + q_2)\, b_2^* b_2 \Delta$$

den geforderten auslaufenden Strom dar, während der einlaufende Strom in diesem Gebiete verschwinden muß. Man erhält somit als physikalische Bedingung $a_2 = 0$.

Berechnet soll der Durchlaßkoeffizient

$$D = \frac{S_a}{S_e} = \frac{q_2}{q_1} \cdot \frac{\xi_2 + q_2}{-\xi_1 + q_1} \frac{b_2^* b_2}{a_1^* a_1} \tag{38}$$

werden; der Reflexionskoeffizient ist entsprechend durch

$$R = \frac{-S_r}{S_e} = \frac{-\xi_1 - q_1}{-\xi_1 + q_1} \frac{b_1^* b_1}{a_1^* a_1} \tag{39}$$

gegeben, wobei natürlich $R + D = 1$ ist.

Setzt man in (36b) $a_2 = 0$, so lautet die Auflösung dieser beiden Gleichungen nach α und β wegen

$$F_2 F_2^* - G_2 G_2^* = 1$$

[siehe (37) und (13)]

$$\alpha = b_2 e^{-i q_2 \xi_2}\left[\quad F_2^* - G_2^* \cdot \frac{i}{k}(\xi_2 + q_2)\right],$$

$$\beta = b_2 e^{-i q_2 \xi_2}\left[-G_2 + F_2 \cdot \frac{i}{k}(\xi_2 + q_2)\right].$$

Geht man mit diesen Ausdrücken in (36a) ein und löst sie nach a_1 und b_1, so erhält man

$$-\frac{2iq_1}{k} a_1 e^{i q_1 \xi_1} = b_2 e^{-i q_2 \xi_2}\left[-\frac{i}{k}(\xi_1+q_1)A + \frac{i}{k}(\xi_2+q_2)A^* + \frac{(\xi_1+q_1)(\xi_2+q_2)}{k^2}B + B^*\right],$$

$$\frac{2iq_1}{k} b_1 e^{-i q_1 \xi_1} = b_2 e^{-i q_2 \xi_2}\left[-\frac{i}{k}(\xi_1-q_1)A + \frac{i}{k}(\xi_2+q_2)A^* + \frac{(\xi_1-q_1)(\xi_2+q_2)}{k^2}B + B^*\right],$$

wobei

$$A = F_1 F_2^* - G_1^* G_2,$$

$$B = F_2 G_1^* - F_1 G_2^*.$$

Wir wollen der Einfachheit halber symmetrische Verhältnisse zum Punkt $\xi = 0$ annehmen:

$$-\xi_1 = \xi_2 = \xi_0 > 0. \tag{40}$$

Dann wird

$$q_1 = q_2 = q_0;$$

$$F_1 = F_2 = F_0, \quad -G_1 = G_2 = G_0;$$

$$A = A^* = F_0 F_0^* + G_0 G_0^*, \quad B_x = -2F_0 G_0^*, \quad B^* = -2F_0^* G_0.$$

Man erhält dann

$$a_1 = b_2 \qquad \left[-\frac{\xi_0}{q_0} F_0 F_0^* + G_0 G_0^*) + \frac{k i}{q_0}(F_0 G_0^* - F_0^* G_0)\right],$$

$$b_1 = b_2 e^{-2i q_0 \xi_0}\left[\frac{\xi_0 + q_0}{q_0}(F_0 F_0^* + G_0 G_0^*) - \frac{i(\xi_0+q_0)^2}{k q_0} F_0 G_0^* + \frac{k i}{q_0} F_0^* G_0\right].$$

Nun benutzen wir die im zweiten Abschnitt gegebenen, für $\xi^2 > k^2$ gültigen Entwicklungen (22) für F_0 und G_0†; wegen

$$w_0 = \sqrt{1 - \frac{k^2}{\xi_0^2}} = \frac{q_0}{\xi_0}$$

† Durch Verwendung der Entwicklungen (22), die nur für den Fall gelten, daß $|\xi|$ nicht zu nahe an k liegt — für $|\xi| \sim k$ wären Reihen von der Form (20b) anzuwenden —, wird die Gültigkeit des Resultats auf die Fälle hoher Geschwindigkeit des ein- und auslaufenden Elektrons beschränkt. Für kleine Geschwindigkeiten verliert jedoch das Problem an Interesse, da hier wegen (45) oder (46) das „Kleinsche Paradoxon" ohnedies verschwindet.

gilt

$$F_0 = \frac{k\, e^{\frac{k^2\pi}{4}}}{2\sqrt{\xi_0 q_0}} \left\{ \frac{i\, e^{-\frac{i}{2}\xi_0 q_0 + \frac{k^2 i}{4}\log\frac{\xi_0+q_0}{\xi_0-q_0}}}{\sqrt{1+\frac{q_0}{\xi_0}}} + \frac{e^{\frac{i}{2}\xi_0 q_0 - \frac{k^2 i}{4}\log\frac{\xi_0+q_0}{\xi_0-q_0}}}{\sqrt{1-\frac{q_0}{\xi_0}}} \right\},$$

$$G_0 = \frac{k\, e^{\frac{k^2\pi}{4}}}{2\sqrt{\xi_0 q_0}} \left\{ -\frac{e^{-\frac{i}{2}\xi_0 q_0 + \frac{k^2 i}{4}\log\frac{\xi_0+q_0}{\xi_0-q_0}}}{\sqrt{1-\frac{q_0}{\xi_0}}} + \frac{i\, e^{\frac{i}{2}\xi_0 q_0 - \frac{k^2 i}{4}\log\frac{\xi_0+q_0}{\xi_0-q_0}}}{\sqrt{1+\frac{q_0}{\xi_0}}} \right\}.$$

Man erhält damit

$$F_0 F_0^* + G_0 G_0^* = e^{\frac{k^2\pi}{2}} \left\{ \frac{\xi_0}{q_0} + \frac{k}{q_0}\sin\left(\xi_0 q_0 - \frac{k^2}{2}\log\frac{\xi_0+q_0}{\xi_0-q_0}\right) \right\},$$

$$F_0 G_0^* - F_0^* G_0 = -i\, e^{\frac{k^2\pi}{2}} \left\{ \frac{k}{q_0} + \frac{\xi_0}{q_0}\sin\left(\xi_0 q_0 - \frac{k^2}{2}\log\frac{\xi_0+q_0}{\xi_0-q_0}\right) \right\}$$

und

$$a_1 = -b_2\, e^{\frac{k^2\pi}{2}}$$

$$b_1 = b_2\, e^{\frac{k^2\pi}{2}} \frac{i(\xi_0+q_0)}{k_0}\, e^{-i\xi_0 q_0 - \frac{k^2 i}{2}\log\frac{\xi_0+q_0}{\xi_0-q_0}}.$$

Daraus bestimmt sich wegen (38) und (39) der Durchlaßkoeffizient

$$D = e^{-k^2\pi} \tag{41}$$

und der Reflexionskoeffizient

$$R = 1. \tag{42}$$

Dieses Resultat gilt bis auf Glieder höherer Ordnung in $1/k^2$ und wurde unter der Voraussetzung $k^2 \gg 1$ abgeleitet.

Es zeigt sich also, daß für alle elektrischen Felder, für die $k^2 \gg 1$ ist, also für alle praktisch herstellbaren Felder (s. oben) der Durchlaßkoeffizient verschwindend klein ist, daß also praktisch alle Elektronen reflektiert werden; Übergänge in das Gebiet negativen Impulses treten demnach in diesem Falle nur extrem selten auf†.

Der Wert des Durchlaßkoeffizienten D hängt nach (41) für den Fall hoher Elektronengeschwindigkeit und symmetrischen Potentialverlaufs in erster Näherung nur von der Feldstärke, also nur von der Steilheit des Potentialanstieges ab. Für D erhält man erst dann endliche Werte, wenn k^2 von der Größenordnung 1 wird. Diesem Falle würden (s. oben) Felder

† Dieses Resultat ist natürlich unabhängig von der obigen Annahme symmetrischer Verhältnisse. Im allgemeinen Falle werden die Endformeln jedoch sehr unübersichtlich.

von rund 10^{16} Volt/cm entsprechen. Die Stelle $k^2 \sim 1$ hat ihre besondere physikalische Bedeutung; in diesem Falle gilt

$$k^2 = \frac{2\pi}{hc}\frac{(mc^2)^2}{v} \sim 1$$

oder

$$\frac{vh}{mc} \sim mc^2. \tag{43}$$

Dies steht in Übereinstimmung mit der in der Einleitung angegebenen Vermutung von N. Bohr, daß man erst dann endliche Wahrscheinlichkeiten für den Übergang eines Elektrons in das Gebiet mit negativem Impuls erhält, wenn der Potentialanstieg $v\frac{h}{mc}$ auf einer Strecke von der Comptonwellenlänge h/mc von der Größenordnung der Ruheenergie wird.

Felder von dieser Stärke experimentell herzustellen, ist natürlich unmöglich. Man könnte jedoch eventuell daran denken, daß solche Felder im Innern eines Atoms unter Umständen auftreten können; in einem reinen Coulombfeld würde die durch (43) gegebene kritische Stelle ungefähr bei

$$r \sim \frac{e}{mc}\sqrt{\frac{\overline{h}}{c}} \sim 8 \cdot 10^{-12}\,\text{cm}$$

Abstand vom Kraftzentrum liegen; auch nach dem Gamowschen Kernmodell müßten ähnlich hohe Felder im Atom existieren. Es wäre jedoch verfehlt, daraus irgendwelche Schlüsse auf das Verhalten eines Elektrons in unmittelbarer Nähe von Kernen ziehen zu wollen, da ja die Diracsche Theorie (schon wegen Nichtberücksichtigung des Kernspins) in so kleinen Entfernungen vom Kern ihre Gültigkeit verliert.

Der Vollständigkeit halber wollen wir noch den von O. Klein* behandelten Fall eines Potentialsprunges, also des Grenzfalles bei unendlich steilem Potentialanstieg betrachten. Die Rechnung kann dann so verlaufen, daß man die für die Gebiete I und III gültigen Wellenfunktionen (35) direkt aneinander anschließt. v ist dann als eine mathematische Hilfsgröße anzusehen, die aus dem Resultat automatisch herausfällt. Um zu den Bezeichnungen von Klein zu kommen, muß man

$$\xi_1 = -\sqrt{\frac{\overline{\varkappa}}{v}}E, \qquad \xi_2 = \sqrt{\frac{\overline{\varkappa}}{v}}(P-E),$$

$$q_1 = \sqrt{\frac{\overline{\varkappa}}{v}}cp, \qquad q_2 = \sqrt{\frac{\overline{\varkappa}}{v}}c\bar{p}$$

* O. Klein, l. c.

setzen, wobei P dann die Höhe des Potentialsprunges, E die Energie vor dem Durchgang durch das Gegenfeld und p und $\bar{p}$ die Impulse vor und nach dem Durchgang messen. Man erhält dann nach einfacher Rechnung, die hier der Kürze halber unterbleiben soll:

$$\left.\begin{aligned} D &= \frac{P-E+c\bar{p}}{E+cp}\cdot\frac{4c^2p\bar{p}}{[P+c(\bar{p}-p)]^2}, \\ R &= \frac{E-cp}{E+cp}\cdot\left[\frac{P+c(\bar{p}+p)}{P+c(\bar{p}-p)}\right]^2. \end{aligned}\right\} \tag{44}$$

Die in der Einleitung gegebenen Formeln erhält man daraus für den Grenzfall eines sehr hohen Potentialsprunges ($\lim P \to \infty$)

$$\left.\begin{aligned} D &= \frac{2cp}{E+cp}, \\ R &= \frac{E-cp}{E+cp}. \end{aligned}\right\} \tag{45}$$

Um das Analogon zu dem oben behandelten Fall symmetrischen Potentialverlaufs zu erhalten, muß man $\xi_1 = -\xi_2$ und somit $P = 2E$ setzen und erhält damit

$$\left.\begin{aligned} D &= \frac{c^2p^2}{E^2} = \beta^2, \\ R &= \frac{m^2c^4}{E^2} = 1-\beta^2. \end{aligned}\qquad \left(\beta = \frac{u}{c}\right)\right\} \tag{46}$$

Es ist mir ein Bedürfnis, Herrn Professor A. Sommerfeld für sein Interesse an der Durchführung dieser Untersuchungen bestens zu danken.

Mein Dank gebührt ferner der Österreichisch-Deutschen Wissenschaftshilfe für die Gewährung eines Stipendiums.

(Aus dem Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven.)

Zur Wirkung der Gleichrichter.

W. Ch. van Geel in Eindhoven (Holland).

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 14. April 1931.)

Für verschiedene Trocken- und Elektrolytgleichrichter sind die Strom-Spannungskurven gemessen und analysiert. Sowohl in Fluß- als in Sperrichtung sind diese Kurven darstellbar durch die Gleichungen $i = A F^3 e^{-\frac{B}{F}}$ und $i = C F^{3/2}$. Die auftretenden Ströme sind also Emissionsströme (kalte Elektronenemission). — Die beim Gleichrichter auftretenden Felder, die wirksamen Oberflächen, sowie das Verhältnis von Vorwärts- und Rückstrom werden angenähert berechnet. — Es wird gezeigt, daß nicht nur die Austrittsarbeit (Richardsonsches φ), sondern auch die „innere Austrittsarbeit" (Sommerfeldsches W_i) eine maßgebende Rolle spielt.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Versuch gemacht, mit Hilfe der Charakteristiken verschiedener Trocken- und Elektrolytgleichrichter etwas über die Natur dieser Gleichrichtung kennen zu lernen.

Von den vielen Auffassungen vom Wesen der Gleichrichtung ist die Schottkysche Theorie der Kristalldetektoren* wohl am besten mit dem Experiment in Einklang. Sie gibt wenigstens qualitativ eine mögliche Erklärung der Erscheinungen. Doch neigen die meisten Physiker zu der Meinung, daß die Schottkysche Theorie nicht in allen Fällen zur Erklärung der Gleichrichterwirkung ausreicht. Man weist darauf hin, daß z. B. für den Kupferoxydulgleichrichter der geringe Unterschied zwischen den Austrittsarbeiten der beiden Komponenten (Kupfer und Kupferoxydul) nicht genügt, die Größe der Detektorwirkung zu verstehen.

Daß eine Sperrschicht von sehr geringer Dicke zwischen den Komponenten (Schottkysche „distanzwahrende Schicht") für das Zustandekommen der Gleichrichtung notwendig ist, ist wohl als Tatsache anzunehmen.

Beim Kupferoxydulgleichrichter ist das Vorhandensein dieser Sperrschicht durch statische Sondenmessungen bestätigt**. Auch die Tatsache, daß die Kupferoxydulgleichrichter sich gegen Wechselstrom wie mit Verlust

---

* W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 87, 1923.

** Durch Störmer, vgl. *, S. 766.

behaftete Kondensatoren verhalten, weist auf das Bestehen einer solchen Sperrschicht hin*.

Ich möchte im folgenden versuchen, die Schottkysche Theorie der kalten Elektronenentladung in Verbindung mit neuen Arbeiten** über erzwungene Elektronenentladung (durch hohe Felder) auf die Gleichrichter anzuwenden.

Theoretisches. Die Charakteristiken. Denkt man sich zwei ebene Elektroden durch eine sehr dünne, elektrisch isolierende Schicht getrennt, und legt man an die beiden Elektroden eine Spannung an, so ist klar, daß die Feldstärke zwischen den Platten sehr groß ist. Wird die Feldstärke von der Größenordnung, wobei kalte Elektronenemission auftritt, so werden Elektronen von der negativen zur positiven Elektrode wandern.

Nach theoretischen Überlegungen von Fowler und Nordheim ist nun die Beziehung zwischen Strom und Feldstärke an einer emittierenden Oberfläche bei der kalten Elektronenemission gegeben durch

$$I = 6{,}2 \cdot 10^{-6} \frac{W_i^{1/2}}{W_a \varphi^{1/2}} F^2 e^{-\frac{6{,}8 \cdot 10^7 \varphi^{3/2}}{F}} \text{ (Volt, Amp/cm}^2\text{)}, \qquad (1)$$

wo I = Stromstärke pro Quadratzentimeter, F = Feldstärke an der emittierenden Oberfläche, W_i = Parameter in der Fermi-Diracschen Statistik, bei Sommerfeld*** „innere Austrittsarbeit" genannt, φ = Austrittsarbeit aus dem Metall, $W_a = W_i + \varphi$, bei Sommerfeld „äußere Austrittsarbeit" genannt.

Der emittierte Strom hängt also nach der Gleichung

$$i = A F^2 e^{-\frac{B}{F}}$$

von der Feldstärke ab, wo A und B Materialkonstanten sind.

Nun ist obenstehende Formel für den Fall berechnet, daß Elektronen aus einem Metall ins Vakuum austreten, indem in unserem Falle Elektronen aus einem Metall in ein Dielektrikum gebracht werden. Damit wird sich natürlich die Austrittsarbeit und damit W_a ändern. Die Formel (1) behält aber ihre Form und diese ist es, die uns in erster Linie interessiert.

Die Elektronen, die in die nichtleitende Schicht eintreten, werden durch das angelegte Feld nach der anderen Elektrode geführt. Denn obwohl die

---

* W. Schottky u. W. Deutschmann, Phys. ZS. **30**, 839, 1929.

** R. H. Fowler u. L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 173, 1928; T. E. Stern, B. S. Gosling, R. H. Fowler, ebenda **124**, 699, 1929; R. A. Millikan u. C. F. Eyring, Phys. Rev. **27**, 51, 1926; R. A. Millikan u. C. C. Lauritsen, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 45, 1928.

*** A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928.

Sperrschicht nichtleitend ist, d. h. selber keine freien Elektrizitätsträger enthält, werden hier Elektronen aus dem anliegenden Metall in die Sperrschicht hineingebracht, wodurch der Nichtleiter sich als Leiter verhält*.

Wenn man nun die Spannung an den beiden obengenannten Elektroden kommutiert, so wird, wenn beide Elektroden vom selben Material sind, also gleiche W_i, W_a und φ haben und wenn auch die Oberflächenbeschaffenheit für beide dieselbe ist, durch beide derselbe Strom emittiert. Nur wenn die Elektroden aus verschiedenem Material sind, werden die Konstanten A und B für beide Elektroden verschieden und damit auch die von ihnen emittierten Ströme.

Es ist klar, daß man auf diese Weise einen Gleichrichtereffekt bekommt, Das Verhältnis der emittierten Ströme ist jetzt

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{A_1 F^2 e^{-\frac{B_1}{F}}}{A_2 F^2 e^{-\frac{B_2}{F}}},$$

wobei die Indizes sich auf die beiden verschiedenen Elektroden beziehen. Nach Gleichung (1) ist

$$A \sim \frac{W_i^{1/2}}{W_a \varphi^{1/2}} \text{ und } B \sim \varphi^{3/2}.$$

Die beiden Elektroden, die verschieden emittieren sollen, müssen also verschiedene W_i, W_a und φ haben, und da $W_a = W_i + \varphi$, wird schon eine verschiedene W_i der Elektroden genügen, um verschiedene Emissionsströme zu bekommen.

Nun ist

$$W_i = \left(\frac{h^2}{2m}\right)\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3}**,$$

wo h = Plancksche Konstante, m = Masse des Elektrons, n = Zahl der Elektronen pro Kubikzentimeter. Also wird eine verschiedene Anzahl der Elektronen pro Kubikzentimeter in den emittierenden Elektroden schon genügen, einen Gleichrichtereffekt hervorzurufen. Die isolierende Sperrschicht muß also von einer elektronenreichen und einer elektronenarmen Materie begrenzt sein, damit Gleichrichterwirkung zustande kommt***. Außerdem wird sich ein Unterschied in den Austrittsarbeiten der beiden Elektroden in der Gleichrichterwirkung geltend machen, denn wie aus

* Siehe auch K. F. Herzfeld, Phys. Rev. **34**, 791, 1929.

** A. Sommerfeld, l. c.

*** Diesen Gedanken findet man bereits bei A. Güntherschulze (siehe ZS. f. Phys. **68**, 147, 1931).

dem exponentiellen Teil der Gleichung (1) folgt, wird der emittierte Strom größer bei abnehmendem φ. Ein Unterschied in den Austrittsarbeiten ist, wie gezeigt wurde, nicht unbedingt nötig, auch bei gleicher Austrittsarbeit des Elektrodenmaterials sind die emittierten Ströme schon ungleich. Damit entfällt das Argument, daß wegen des geringen Unterschiedes in den Austrittsarbeiten (z. B. beim Kupferoxydulgleichrichter) die Theorie der kalten Elektronenemission den Mechanismus der Gleichrichtung nicht erklären könnte, denn nicht nur die Austrittsarbeit φ, sondern auch die innere Austrittsarbeit W_i bestimmt die von der Elektrode emittierte Elektronenmenge.

Das Verhältnis der von den beiden Elektroden emittierten Ströme wird nach (1), wenn an beiden Oberflächen die Feldstärke gleich ist:

$$i_1 : i_2 = \frac{W_{i_1}^{1/2}}{W_{a_1}\varphi_1^{1/2}} : \frac{W_{i_2}^{1/2}}{W_{a_2}\varphi_2^{1/2}} \cdot e^{-\frac{6{,}8 \cdot 10^7 (\varphi_1^{3/2} - \varphi_2^{3/2})}{F}} \tag{2}$$

Die Beziehung zwischen Stromverhältnissen bei gleicher angelegter Spannung wird also bei einem Gleichrichter

$$\log \frac{i_1}{i_2} = \frac{C}{F}, \tag{3}$$

wo C eine Konstante ist, die nur von den Austrittsarbeiten abhängt.

Wir haben hier also eine einfache Beziehung zwischen dem Verhältnis des Vorwärts- und Rückstromes und der angelegten Spannung bei einem Gleichrichtersystem. Nun ist diese Bedingung nicht immer erfüllt, und zwar aus folgenden Gründen. Nicht immer wird die Stromspannungskurve bei der kalten Elektronenemission durch die Formel

$$i = AF^2 e^{-\frac{B}{F}}$$

darstellbar sein. Wie in der Arbeit von Stern, Gosling und Fowler* gezeigt wird, wird bei dem Auftreten von Raumladung bei kalter Elektronenemission die Beziehung zwischen Strom und Spannung gegeben durch

$$i \backsim F^{3/2}. \tag{4}$$

Ist also die Emission von einer der beiden Elektroden bestimmt durch die Beziehung zwischen Strom und Feldstärke

$$i = AF^2 e^{-\frac{B}{F}}$$

und die Emission von der anderen Elektrode durch

$$i = CF^{3/2},$$

* l. c. S. 707 u. 708.

so wird das Verhältnis der emittierten Ströme

$$\frac{i_1}{i_2} = DF^{1/2}\, e^{-\frac{B}{F}}. \qquad (5)$$

Auch kann das Verhältnis der emittierten Ströme konstant sein, wenn beide durch die Beziehung

$$i = CF^{3/2}$$

gegeben sind. Wenn man also die Gleichrichterwirkung durch eine verschiedene Elektronenemission von zwei durch eine isolierende Schicht getrennten Elektroden erklären will, so folgt aus Obenstehendem, daß die Beziehung zwischen Strom und Spannung, sowohl in Fluß- als in Sperrrichtung, darstellbar sein muß durch eine der Formeln:

$$i = AF^2\, e^{-\frac{B}{F}}$$

oder

$$i = CF^{3/2},$$

wenn Raumladung vorhanden ist.

Experimentelles. Der Kupferoxydulgleichrichter. Zuerst wurden die Stromspannungskurven verschiedener Gleichrichter untersucht. Wie oben betont, soll die Beziehung zwischen Strom und Spannung bei einem Gleichrichter gegeben sein durch

$$i = AF^2\, e^{-\frac{B}{F}}$$

oder durch

$$i = CF^{3/2} \text{ (Raumladung)}.$$

Zur Prüfung der ersten Formel an aufgenommenen Charakteristiken wird man am besten $\log i/F^2$ gegen $1/F$ auftragen, denn in diesem Falle bekommt man eine gerade Linie.

Bei der Formel $i = CF^{3/2}$ muß man $\log i$ gegen $\log F$ auftragen, damit man eine Gerade erhält und die Neigung dieser Geraden muß dann $^3/_2$ sein. Zuerst wurde eine von Grondahl und Geiger* veröffentlichte Charakteristik untersucht, welche an einem Kupfer-Kupferoxydulgleichrichter aufgenommen war.

Nur die Charakteristik in der Flußrichtung (Fig. 1a) wurde untersucht, weil die Kurve für die Sperrichtung in der Figur nicht mit genügender Genauigkeit nachzumessen war.

---

* L. O. Grondahl u. P. H. Geiger, Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. **46**, 216, 1927.

Das Resultat ist in Fig. 1b wiedergegeben, wo $\log i$ gegen $\log F$ aufgetragen ist*. Wie man sieht, bekommt man eine Gerade, mit der Neigung $\frac{3}{2}$, so daß in diesem Falle die Charakteristik durch die Formel

$$i = CF^{3/2}$$

darstellbar ist. Es muß hier bemerkt werden, daß die von Grondahl gegebene, am Gleichrichter angelegte Spannung nicht die Spannung an der Sperrschicht ist. Um diese zu bekommen, müßte man jede Spannung um das Produkt aus Stromstärke und Widerstand der Cu_2O-Schicht verringern. Daß es trotzdem gelingt, die Charakteristik durch die Formel

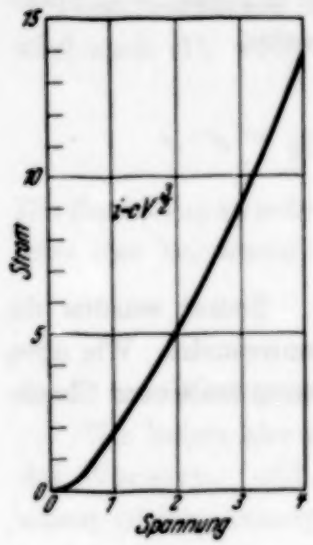


Fig. 1a.

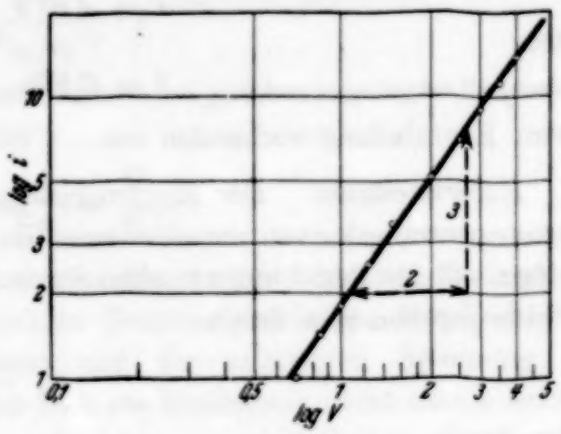


Fig. 1b.

$i = CF^{3/2}$ zu beschreiben, findet wohl seinen Grund darin, daß die Cu_2O-Schicht hier einen kleinen Widerstand hatte.

Messungen an einem Handelskupferoxydulgleichrichter sind in den Fig. 2 wiedergegeben. Fig. 2a zeigt die Charakteristik in der Flußrichtung, Fig. 2b diejenige in der Sperrichtung.

In Fig. 3a ist für die Kurve der Fig. 2a $\log i/V^2$ gegen $1/V$ aufgetragen. Wie man sieht, ist die Beziehung ziemlich gut linear. Nur für kleine V und i treten Abweichungen auf. Es muß hier aber wieder bemerkt werden, daß auch diese Messungen nicht genau waren, weil auch hier der Widerstand der Cu_2O-Schicht nicht bekannt war, und hier also nicht die Spannung eingesetzt ist, die an der Sperrschicht liegt.

---

* In dieser Figur ist, wie in manchen folgenden, die am Gleichrichter angelegte Spannung mit V bezeichnet, wogegen im Text die mit V proportionale Feldstärke F genannt ist.

Wäre man imstande, diese Korrektion auszuführen, so würde das Resultat sich noch verbessern. Die Korrektion ist aber leider nicht angebbar. Denn wie bekannt, ist der Widerstand des Kupferoxyduls eine Funktion der angelegten Spannung*, und zwar wird bei höheren Spannungen der Widerstand kleiner, also der Betrag, um den die gemessene Spannung

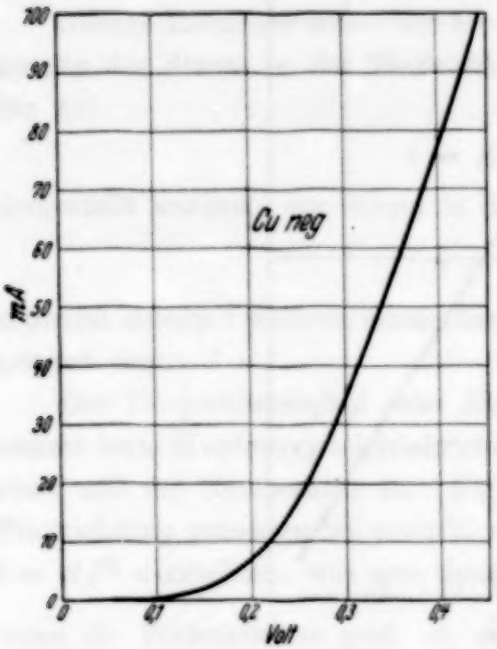


Fig. 2a.

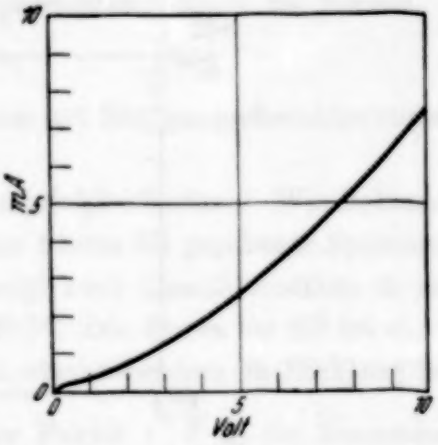


Fig. 2b.

erniedrigt werden soll, auch geringer. Außerdem ist die Widerstandsänderung abhängig vom Material.

Doch unterliegt es keinem Zweifel, daß die Charakteristik sich ziemlich gut beschreiben läßt durch die Formel:

$$i = AF^2 e^{-\frac{B}{F}}.$$

Besser steht es um die Charakteristik in der Sperrichtung. Diese läßt sich, wie Fig. 3b zeigt, sehr gut beschreiben durch

$$i = CF^{3/2}.$$

Hier hat die Korrektion für den Widerstand der Cu_2O-Schicht wegen der hohen angelegten Spannung und der geringen Stromstärke nur sehr geringe Bedeutung. Es zeigte sich hier beim Analysieren der Kurve, daß nur eine $^3/_2$-Potenz erhalten wurde, wenn von der gemessenen Kurve eine

* W. Pfund, Phys. Rev. (2) **7**, 289, **1916**.

andere Kurve, die in Fig. 3c durch – – – – angedeutet ist, subtrahiert wurde. In Fig. 3c ist ein Teil der Charakteristik von Fig. 2b vergrößert gezeichnet, und zwar für die niedrigsten Spannungen und Ströme. In

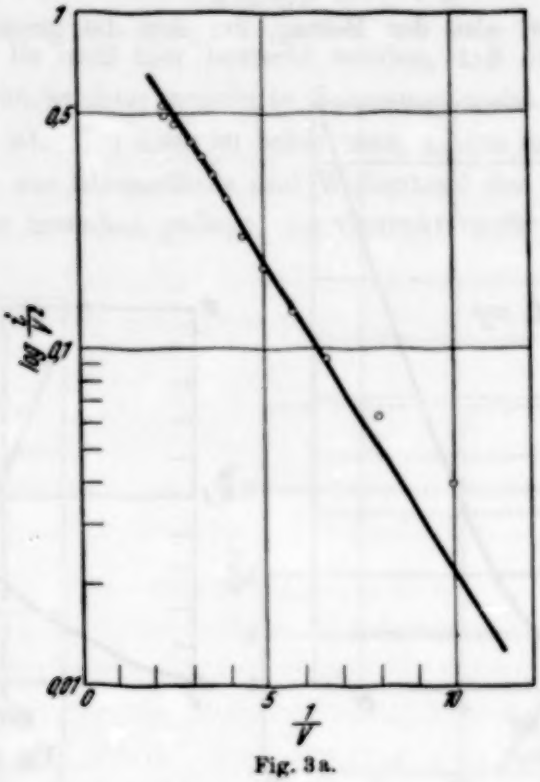


Fig. 3a.

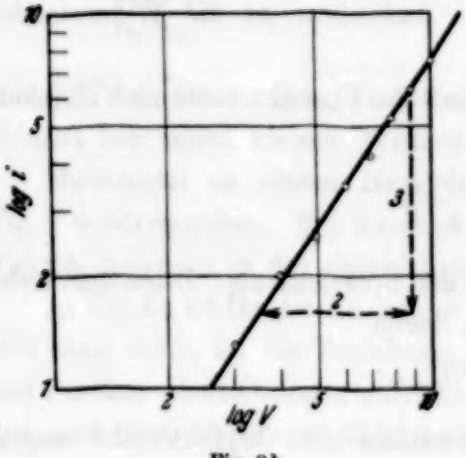


Fig. 3b.

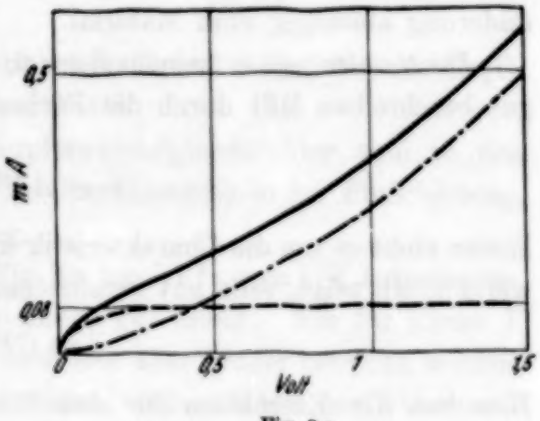


Fig. 3c.

Fig. 3c ist die gemessene Kurve ausgezogen, die subtrahierte durch – – – und die resultierende Kurve ($^3/_2$-Potenzkurve) durch –·–·– angedeutet. Die – – – – –-Kurve übt auf den Verlauf der gemessenen einen merklichen Einfluß nur bis zu dem Punkte 1 mA 2,5 Volt aus.

Die subtrahierte Kurve hat Sättigungscharakter und ist in der Sättigung nur 0,08 mA stark, hat also für größere Spannungs- und Stromstärken auf die Kurvenform wenig Einfluß. Woher dieser Strom rührt, ist unbekannt. Ich möchte darauf in einer folgenden Veröffentlichung zurückkommen. Diese Stromspannungskurve hat sicherlich etwas mit erzwungener Elektronenentladung zu tun.

Gleiche Resultate erhielt ich bei anderen Kupferoxydulplatten. Immer konnte der Strom in der Flußrichtung ziemlich gut durch eine Formel der Art

$$i = AF^2 e^{-\frac{B}{F}}$$

dargestellt werden, der Strom in der Sperrrichtung durch die Formel

$$i = CF^{3/2},$$

während diesem Strom ein schwacher Strom mit Sättigungscharakter superponiert war.

Der Temperatureinfluß beim Kupferoxydulgleichrichter. Wie bekannt, nimmt beim Kupferoxydulgleichrichter der Strom bei gegebener Spannung stark mit der Temperatur zu. Fig. 4 zeigt zwei Charakteristiken in der Flußrichtung gemessen bei etwa 20 und 2° C*. Die Kurve bei 20° ist durch $i = AF^2$ darstellbar, was nur dann mit obenstehendem in Einklang ist, wenn die Feldstärke so groß ist, daß der Faktor $e^{-\frac{B}{F}}$ in der Emissionsformel $i = AF^2 e^{-\frac{B}{F}}$ den Wert Eins erreicht hat, wenn also F groß ist in bezug auf B, oder nach 1, wenn F groß ist in bezug auf den Wert 6,8 $10^7 \varphi^{3/2}$.

Nun hat die Funktion $e^{-\frac{B}{F}}$ für $F = 10\,B$ den Wert 0,9; für $F = 100\,B$ den Wert 0,99. Wenn also F von der Größenordnung 10^8 bis 10^9 Volt ist, bekommt man eine quadratische Beziehung zwischen Strom und Spannung. Hierbei ist $\varphi = 4$ Volt genommen, ohne Zweifel ist dieser Wert zu groß (siehe weiter unten).

Ich möchte nun den Temperatureinfluß auf den Strom lediglich durch die Widerstandsänderung der Kupferoxydulschicht erklären.

Wie bekannt, ist der Temperaturkoeffizient des Widerstandes für Kupferoxydul groß und negativ und hat nach Pfund den Wert —0,024**. Wenn man annimmt, daß die durch die Temperatur verursachte Stromänderung nur von einer Änderung der Spannung an der Sperrschicht her-

* Gemessen an einem anderen Exemplar als das in der Fig. 2 dargestellte.
** A. H. Pfund, Phys. Rev. (2) 7, 289, 1916.

rührt, so kann man mit Hilfe der Charakteristiken in Fig. 4 bei jedem Strom angeben, wie groß die durch die Temperatur verursachte Spannungsänderung an der Sperrschicht ist. Die Spannungsänderung rührt von der Widerstandsänderung der Kupferoxydulschicht her. Diese läßt sich also leicht berechnen und damit auch der Widerstand der Kupferoxydulschicht bei jeder Spannung, denn wie schon betont ist dieser Widerstand eine Funktion der Spannung.

Fig. 5b gibt die so aus Fig. 4 berechneten Widerstände der Kupferoxydulschicht beim gemessenen Kupferoxydulgleichrichter. Fig. 5a gibt

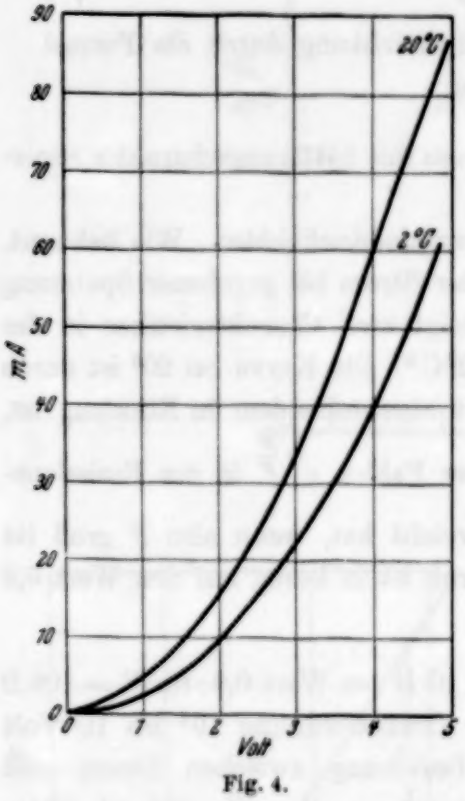


Fig. 4.

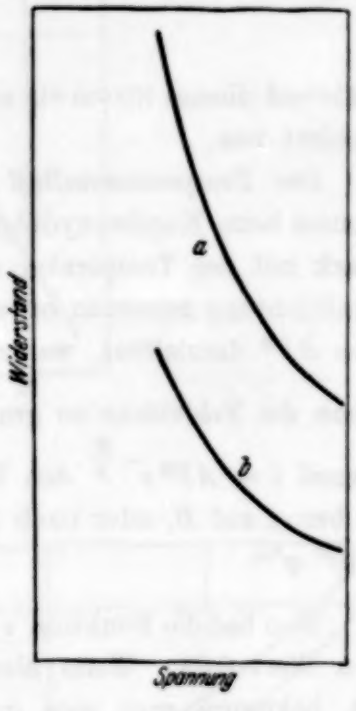


Fig. 5.

den Widerstand als Funktion der Spannung gemessen an einer gepreßten Kupferoxydulplatte. Wie man sieht, haben beide Kurven ähnlichen Verlauf, was wohl für die Richtigkeit der gemachten Annahme spricht*.

* Das oben Gesagte ist kein strenger Beweis für die Behauptung, daß die Temperaturabhängigkeit des Stromes nur durch eine Änderung des Spannungsabfalls in der Oxydulschicht erklärt werden soll. Es ist aber beim Kupferoxydulgleichrichter schwierig, diese Behauptung genau experimentell zu beweisen.

Außerdem gilt die Behauptung nur für die Emission von der Seite des Metalles. Über die Temperaturabhängigkeit des Halbleiters möchte ich noch später berichten.

Eine andere Temperaturabhängigkeit der Ströme als die durch die Widerstandsänderung der Kupferoxydulschicht bewirkte gibt es wohl nicht, denn, wie bekannt, ist die durch hohe Felder erzwungene Elektronenemission bei niedrigen Temperaturen fast temperaturunabhängig.

Andere trockene Metallgleichrichter. Auch eine andere Art von Gleichrichtern wurde untersucht. Es wurden die sogenannten Ventilmetalle, z. B. Aluminium, Tantal, Magnesium u. a., an der Oberfläche mit einer dünnen Oxydhaut überzogen. Man kann dies mittels elektrolytischer Oxydation oder, bei höherer Temperatur, oder durch Oxydation an der Luft erreichen.

Das Metall ist hierdurch mit einer isolierenden Schicht von geringer Dicke bedeckt. Bringt man jetzt auf die isolierende Schicht einen Halbleiter, z. B. Kupfersulfür, Kupferjodür u. a., und legt man eine Spannung an zwischen Metall und Halbleiter, so hat man einen Gleichrichter. Es werden mehr Elektronen vom Metall als vom Halbleiter emittiert. Um mit dem Obengesagten im Einklang zu bleiben, sollte man annehmen, daß auch bei einem Halbleiter von einer bestimmten inneren Austrittsarbeit (W_i) die Rede sein kann, und weil zu größerem W_i auch größere Leitfähigkeit gehört, hat ein Metall eine größere W_i als ein Halbleiter*. Dann ist nach Formel (1) auch bei gleichem φ der vom Metall emittierte Strom größer als der vom Halbleiter emittierte. Es ist nicht einfach, eine Beziehung zwischen Leitfähigkeit und „innerer Austrittsarbeit" zu finden. Nach Sommerfeld ist

$$W_i = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3}$$

und die elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{8\pi}{3}\,\frac{e^2\,l(\bar{v})}{h}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3},$$

wo l die freie Weglänge der Elektronen im Metall und σ also proportional $l(\bar{v})\,W_i$ ist.

---

* Es ist natürlich nicht meine Ansicht zu behaupten, daß auch in Halbleitern W_i den früher angegebenen Wert $\frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3}$ hat, denn das würde bedeuten, daß das Elektronengas im Halbleiter entartet ist. Wegen der Unbekanntheit mit der Natur der Leitung in Halbleitern kann man nichts darüber sagen. Aber auch wenn das Elektronengas in Halbleiter nicht entartet ist, bleibt doch immer eine innere Austrittsarbeit bestehen. Denn W_i bedeutet eine Arbeit, die am Elektron beim Austritt (oder kurz vor dem Austritt) geleistet wird und die vom Druck des Elektronengases geliefert wird.

Wenn man aus experimentellen Daten der Leitfähigkeit etwas über die Größe von W_i schließen will — und soweit mir bekannt, ist dies Problem noch nicht gelöst —, muß man auch die freie Weglänge kennen*. Nur möchte ich hier als experimentellen Grund für die gemachte Annahme, daß bei Halbleitern zu größerer Leitfähigkeit auch größere W_i gehört, anführen, daß, je besser die Leitfähigkeit des Halbleiters, desto größer der vom Halbleiter emittierte Strom ist. Daß also, wenn die Leitfähigkeit des Halbleiters zunimmt, das Verhältnis von Vorwärts- und Rückstrom abnimmt. Nimmt man z. B. als Halbleiter Kohle, so bekommt man Vorwärts- und Rückströme, die nur relativ wenig verschieden sind.

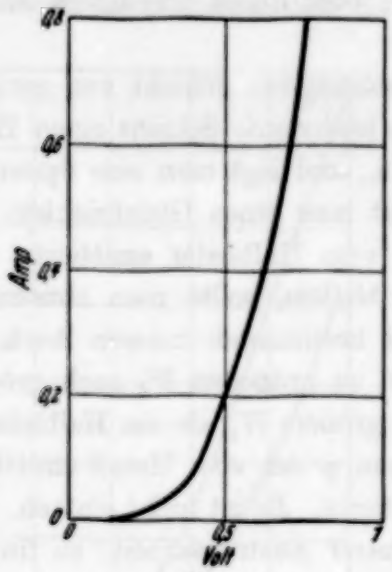


Fig. 6a.

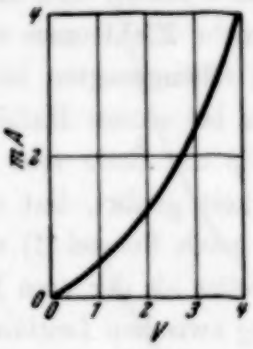


Fig. 6b.

Nimmt man als zweite Elektrode keinen Halbleiter, sondern ein Metall, so ist keine merkbare Gleichrichtung vorhanden.

Fig. 6a gibt die gemessene Stromspannungskurve von einem Metallgleichrichter (Ventilmetall negativ). Als Halbleiter wurde Kupfersulfür gebraucht. Die Kurve ist schon für den Spannungsabfall in der Kupfersulfürplatte korrigiert. Wie oben gesagt, war diese Korrektion beim Kupferoxydulgleichrichter nicht ausführbar, weil dort der Widerstand der Oxydulschicht nicht bekannt war. Außerdem ist diese Korrektion beim Kupfersulfür von geringerer Bedeutung, weil der spezifische Widerstand vom Kupfersulfür sehr viel kleiner ist als der vom Kupferoxydul.

In Übereinstimmung mit dieser größeren Leitfähigkeit des Kupfersulfürs ist der größere Rückstrom (Fig. 6b). Dieser ist bei 4 Volt angelegter Spannung etwa zweimal so groß wie beim Kupferoxydulgleichrichter.

---

* Siehe auch A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 19 ff., 1928.

Fig. 7 gibt für den Vorwärtsstrom dieses Gleichrichters die Beziehung zwischen $\log \frac{i}{F^2}$ und $\frac{1}{F}$. Wie man sieht, ist die Beziehung linear und ist also die Charakteristik durch die Formel

$$i = AF^2 e^{-\frac{B}{F}}$$

darzustellen, was in völligem Einklang mit der Annahme über die kalte Elektronenemission beim Gleichrichter ist.

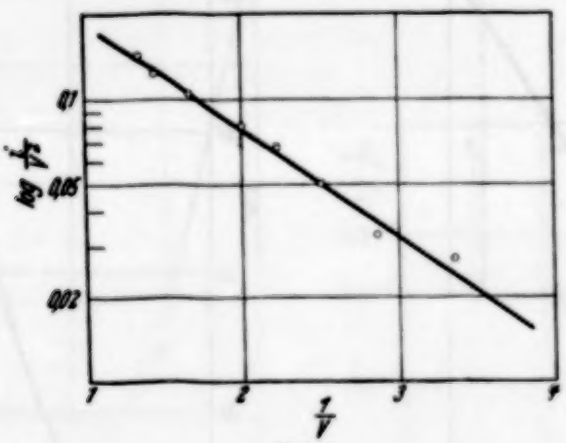


Fig. 7.

Fig. 6b gibt für denselben Metallgleichrichter die Stromspannungskurve in der Sperrichtung, während Fig. 8 die Beziehung zwischen $\log i$ und $\log F$ zeigt. Die Neigung der Geraden ist hier 1,5. Also ist die Kurve der Fig. 6b darstellbar durch

$$i = CV^{1,5}.$$

Andere Messungen gaben gleiche Resultate. In einem Falle war auch die Beziehung zwischen Strom und Spannung in der Sperrichtung darstellbar durch die Formel

$$i = AF^2 e^{-\frac{B}{F}},$$

in allen anderen Fällen durch $i = CF^{1,5}$.

Als letztes Beispiel gibt Fig. 9 die Charakteristik eines anderen Metallgleichrichters in der Flußrichtung. Fig. 10 gibt wieder die lineare Beziehung zwischen $\log \frac{i}{F^2}$ und $\frac{i}{F}$. Wie man sieht, ist auch jetzt die Kurve der Fig. 9 durch die Formel

$$i = AF^2 e^{-\frac{B}{F}}$$

darstellbar.

Die Temperaturabhängigkeit der emittierten Ströme war gering, in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit für Kupfersulfür wenigstens im Vergleich mit der für Kupferoxydul klein ist. Der Spannungsabfall in der Kupfersulfürplatte ändert

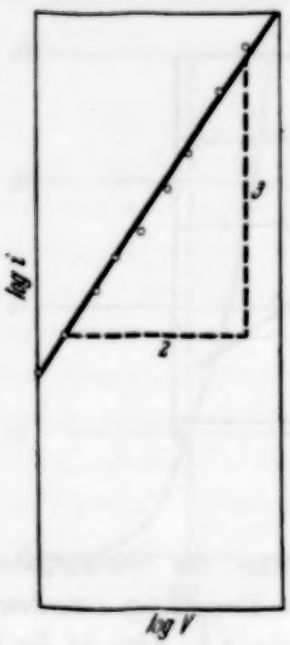


Fig. 8.

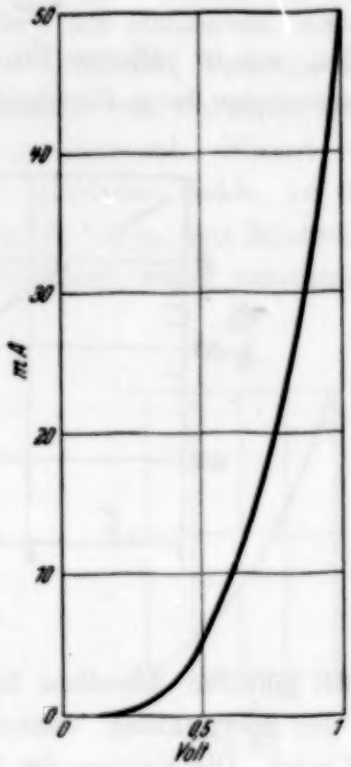


Fig. 9.

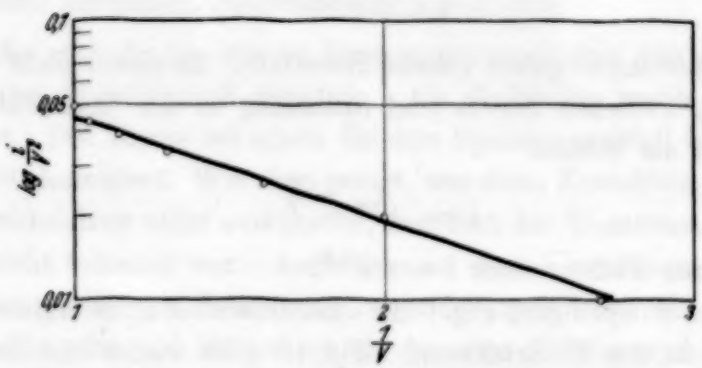


Fig. 10.

sich also nicht viel mit der Temperatur und damit ändert sich auch die Spannung an der Sperrschicht nur wenig.

Die elektrolytischen Gleichrichter. Diese Gleichrichter sind von den Trockengleichrichtern nur dadurch unterschieden, daß an Stelle eines

Halbleiters hier ein Elektrolyt verwendet wird. Ist bei den Halbleitern Elektronenleitung möglich, so hat man es bei den Elektrolyten nur mit Ionenleitung zu tun.

Zur Messung der Charakteristiken wurde ein Ventilmetall bis zu einer bestimmten Spannung formiert und unterhalb dieser Spannung die Abhängigkeit von Strom und Spannung untersucht.

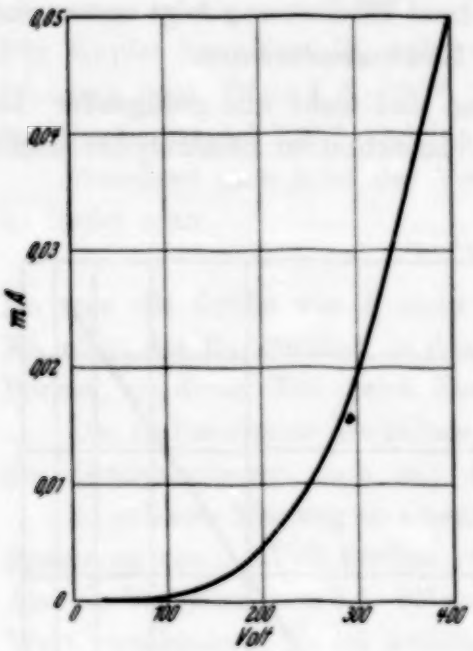


Fig. 11.

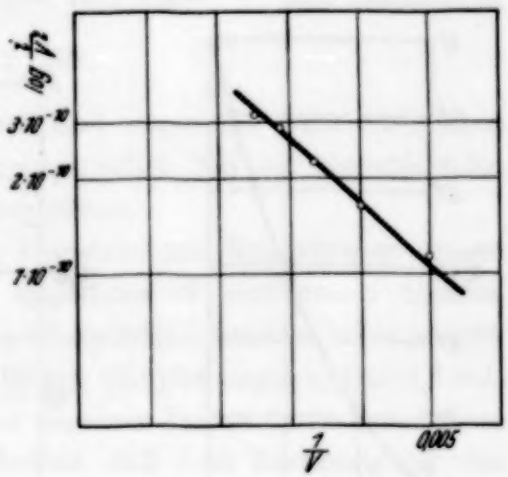


Fig. 12.

Fig. 11 gibt die Abhängigkeit des Stromes von der Spannung in der Sperrichtung für ein Ventilmetall mit dünner Oxydhaut. Auch hier ist die Beziehung zwischen Strom und Spannung wiedergegeben durch die Formel

$$i = AF^2 e^{-\frac{B}{F}},$$

denn wie aus Fig. 12 hervorgeht, gibt es eine lineare Beziehung zwischen $\log \frac{i}{V^2}$ und $\frac{1}{V}$, wo V die am Gleichrichter angelegte Spannung ist.

Fig. 13 zeigt die Charakteristik für eine dicker formierte Oxydhaut. In Fig. 14 ist wieder $\log i$ gegen $\log F$ aufgetragen. Die Neigung der Geraden ist hier 1,56, hat also eine geringe Abweichung von dem Wert 1,5. Es zeigt sich somit, daß die Kurve bei dünner Sperrschicht die Form

$$i = AF^2 e^{-\frac{B}{F}}$$

und bei dicker Sperrschicht die Form

$$i = CF^{3/2}$$

annimmt.

Man könnte also im letzten Falle das Auftreten von Raumladung annehmen. Die Gültigkeit der beiden Formeln kann nur geprüft werden an kleinen Ventilmetallplatten (einige Quadratzentimeter). Für große Platten ist die Beziehung zwischen Strom und Spannung abhängig von der Plattengröße. Eine Erklärung für diese Erscheinung folgt unten und zeigt sich wieder als Erfolg der kalten Elektronenemission.

Charakteristiken in der Flußrichtung sind nicht mit genügender Genauigkeit anzugeben. Die auftretende Polarisation im Elektrolyten macht

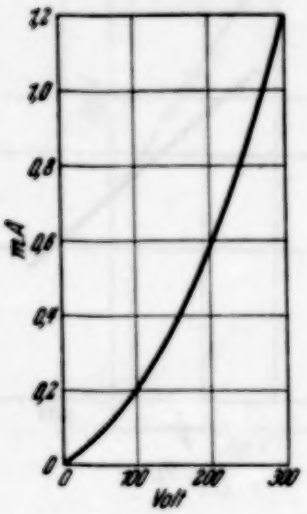


Fig. 13.

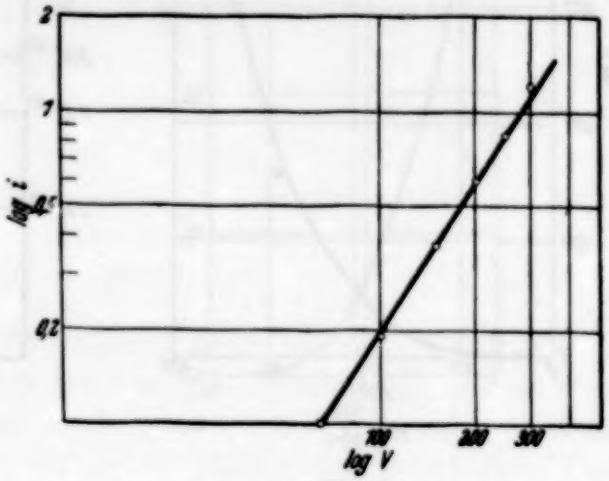


Fig. 14.

eine genaue Korrektion für den Spannungsabfall in der Flüssigkeit schwierig. Man kann jetzt die Frage stellen, ob bei einem Elektrolyten auch von einer „inneren Austrittsarbeit" die Rede sein kann. Weil man es aber sicher mit Emission zu tun hat, muß dann aber eine andere Größe eine äquivalente Rolle spielen.

Die Größe des Gleichrichtverhältnisses. Ich möchte jetzt noch einen Versuch machen, etwas über die Größe des Verhältnisses vom Vorwärts- und Rückstrom zu sagen.

Es ist von vornherein klar, daß wegen der Unkenntnis von der Natur des Halbleiters, besonders aber wegen der Unkenntnis von der Beziehung zwischen Leitfähigkeit und „innerer Austrittsarbeit" nichts mit Bestimmtheit zu sagen ist.

Nimmt man aber, um eine grobangenäherte Rechnung zu machen, Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und „innerer Austrittsarbeit" für verschiedene Metalle und Halbleiter an, so kann man folgendes sagen:

Nach Formel (2) ist das Verhältnis von Vorwärts- und Rückstrom gegeben durch die Gleichung

$$i_1 : i_2 = \frac{W_{i_1}^{1/2}}{W_{a_1}\varphi_1^{1/2}} : \frac{W_{i_2}^{1/2}}{W_{a_2}\varphi_2^{1/2}} \cdot e^{-\frac{6{,}8 \cdot 10^7 (\varphi_1^{3/2} - \varphi_2^{3/2})}{F}}.$$

Für Kupfer berechnet W_i sich zu 6,9 Volt und für Kupferoxydul (Leitfähigkeit nach Pfund $3 \cdot 10^{-2}$) zu $3{,}5 \cdot 10^{-7}$ Volt. Die Austrittsarbeit für Kupfer ist 4,4 Volt* und für Kupferoxydul 4,8 Volt**.

Berechnet man jetzt das Verhältnis von Vorwärts- und Rückstrom, so findet man

$$i_1 : i_2 = 2 \cdot 10^3.$$

Da man die Größe von F nicht kennt und wegen der wahrscheinlichen Kleinheit des Exponenten in dem exponentiellen Teil der obenstehenden Formel, ist dieser Teil gleich Eins genommen.

Das so berechnete Verhältnis des Vorwärts- und Rückstromes stimmt der Größenordnung nach mit dem experimentell bestimmten überein.

So gab eine Messung an einem Kupferoxydulgleichrichter bei angelegter Spannung von 0,4 Volt Ströme von 100 mA (Kupfer negativ) und 0,2 mA. Also ein Verhältnis von $0{,}5 \cdot 10^3$ und nur um einen Faktor 4 vom berechneten Wert verschieden. Es sei nochmals betont, daß diese Rechnung nur eine sehr ungenaue sein konnte.

Die Feldstärke an der emittierenden Oberfläche und die Größe dieser Oberfläche. Weil die Dicke der Sperrschicht unbekannt ist, und auch weil durch auftretende Spitzenwirkung die Feldstärke erhöht wird, ist die wirkliche Feldstärke an der emittierenden Oberfläche unbekannt. Nach einem von Stern u. a. angegebenen Verfahren kann man aber bei der kalten Emission mit Hilfe der gemessenen Strom-Spannungscharakteristiken die Größe der auftretenden Felder angeben.

Nennt man die an die Sperrschicht angelegte Spannung F_g, und nennt man den Faktor, mit dem man F_g multiplizieren muß, um die wirkliche Feldstärke F zu bekommen, β, so ist $F = \beta F_g$, wo β von der Dicke der Sperrschicht, von der Erhöhung der Feldstärke durch Spitzenwirkung und auch von der Dielektrizitätskonstante des Sperrschichtmaterials abhängt.

---

* A. Goetz, ZS. f. Phys. **42**, 439, 329; **43**, 531, 1927.
** V. P. Barton, Phys. Rev. **23**, 337, 1924.

Nennt man weiter die emittierende Oberfläche O, so lautet jetzt die Emissionsformel ($i_g = iO$ ist die gemessene Stromstärke):

$$i = \frac{i_g}{0} = A\,(\beta F_g)^2\, e^{-\frac{B}{\beta F_g}} \tag{6}$$

und

$$^e\log \frac{i_g}{(F_g)^2} = -\frac{B}{\beta F_g}, \text{ wo } B = -6{,}8 \cdot 10^7\, \varphi^{3/2}$$

[siehe Formel (1)],

$$\frac{\partial}{\partial \frac{1}{F_g}} \left(^e\log \frac{i_g}{(F_g)^2} \right) = -\frac{B}{\beta}$$

und

$$\beta = -\frac{6{,}8 \cdot 10^7\, \varphi^{3/2}}{\frac{\partial \left(^e\log \frac{i_g}{(F_g)^2} \right)}{\partial \left(\frac{1}{F_g} \right)}} = -\frac{2{,}96 \cdot 10^7\, \varphi^{3/2}}{\frac{\partial \left(^{10}\log \frac{i_g}{F_g^2} \right)}{\partial \left(\frac{1}{F_g} \right)}}.$$

Im Nenner steht jetzt die Neigung der Geraden, die man erhält, wenn man $\log i_g/F_g^2$ gegen $1/F_g$ aufträgt, und diese Neigung ist aus obenstehenden Figuren abzulesen. Weiter muß man die Austrittsarbeit φ kennen.

Wenn nun β bestimmt ist, läßt sich O einfach aus Formel (6) berechnen:

$$^{10}\log O = +\,^{10}\log i_g - {}^{10}\log A - 2\,{}^{10}\log (\beta F_g) + \frac{1}{2{,}3}\,\frac{B}{\beta F_g}, \tag{7}$$

wo

$$A = 6{,}2 \cdot 10^{-6}\, \frac{W_i^{1/2}}{W_a\, \varphi^{1/2}} \quad \text{und} \quad B = -6{,}8 \cdot 10^7\, \varphi^{3/2}.$$

Berechnet man in dieser Weise den Wert für β aus der Neigung der Geraden in Fig. 3a (Fall eines Kupferoxydulgleichrichters), so findet man, wenn man für die Austrittsarbeit von Kupfer 4,4 Volt annimmt,

$$\beta = 1{,}6 \cdot 10^9.$$

Und weil die angelegten Spannungen hier von 0,1 bis 0,4 Volt betrugen, so berechnet sich in diesem Falle die Feldstärke an der emittierenden Kupferelektrode zu etwa 1 bis $4 \cdot 10^8$ Volt.

Nun ist es schwer zu sagen, ob die Austrittsarbeit für Kupfer hier wirklich den oben angegebenen Wert von 4,4 Volt hat.

Wie Schottky gezeigt hat, ist bei diesen hohen Feldern die Austrittsarbeit erniedrigt, also kleiner als 4,4 Volt.

Außerdem ist die Frage, wie groß die Austrittsarbeit für ein Elektron ist, wenn es nicht aus dem Metall ins Vakuum, sondern in ein Dielektrikum eintritt, nicht berücksichtigt.

Experimentell ist die Dicke der Sperrschicht bei einem Kupferoxydulgleichrichter von Schottky und Deutschmann* bestimmt. Sie fanden die Dicke von der Größenordnung von 10^{-5} cm. In obenstehendem berechneten Falle würde das bedeuten, daß die auftretenden Felder von der Größenordnung von 10^4 Volt wären. Hierbei kommt aber noch die Vergrößerung des Feldes durch Spitzenwirkung, die das Feld leicht 10- oder 100mal stärker machen kann. Man bekommt dann Felder von 10^5 bis 10^6 Volt. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß die Emission nur an gewissen Stellen auftritt, wo die Sperrschicht eine geringere Dicke hat und also das Feld höher ist. Denn auch bei den Metallgleichrichtern, wo die Dicke der Sperrschicht aus den Interferenzfarben abzuschätzen ist, ist diese Dicke nicht kleiner als 10^{-4} bis 10^{-5} cm und es hat die Stärke der Schicht wenig Einfluß auf die Größe des emittierten Stromes. Hätten wir im obenstehenden für die Austrittsarbeit beim Kupfer einen kleineren Wert genommen, so würde damit selbstverständlich die berechnete auftretende Feldstärke niedriger gefunden sein. Um eine Feldstärke von 10^5 bis 10^6 Volt zu finden, sollte man für φ Bruchteile eines Volt nehmen. Es ist nicht unmöglich, daß φ hier wirklich diesen kleinen Wert hat.

Zur Bestimmung der Größe der emittierenden Oberfläche O brauchen wir die oben angegebene Gleichung (7):

$$^{10}\log O = {}^{10}\log i_g - {}^{10}\log\left(6{,}2\cdot 10^{-6}\,\frac{W_i^{1/2}}{W_a\,\varphi^{1/2}}\right) - 2\,{}^{10}\log(\beta F_g) - \frac{2{,}96\cdot 10^7\,\varphi^{3/2}}{\beta F_g}$$

$$= {}^{10}\log i_g + 5{,}2 - {}^{10}\log\frac{W_i^{1/2}}{W_a\,\varphi^{1/2}} - 2\,{}^{10}\log(\beta F_g) - \frac{2{,}96\cdot 10^7\,\varphi^{3/2}}{\beta F_g}.$$

Wenden wir diese Formel wieder auf den Kupferoxydulgleichrichter der Fig. 3a an, so können wir, weil wir schon oben den Wert von β und damit von βF_g berechneten, die Größe von O bestimmen.

Wie schon früher angegeben, ist für W_i (Kupfer) der Wert 6,9 Volt zu setzen, für $\varphi = 4{,}4$ Volt und also für $W_a = W_i + \varphi = 11{,}3$ Volt.

Wir müssen jetzt noch ein i_g und dazugehöriges F_g aus der zu Fig. 3a gehörenden Strom-Spannungscharakteristik 2a auswählen und nehmen $i_g = 0{,}076$ Amp. und $F_g = 0{,}4$ Volt.

* W. Schottky u. W. Deutschmann, Phys. ZS. **30**, 845, 1929.

Man findet dann für O, die Größe der emittierenden Oberfläche, etwa 10^{-8} cm^2.

Die Oberfläche der Gleichrichter, an denen die Messungen ausgeführt wurden, war etwa 10 cm^2, so daß nur der 10^{-9}. Teil der Oberfläche wirksam war*.

Daß die emittierende Oberfläche bei der kalten Emission klein ist, ist schon früher von Stern u. a. hervorgehoben worden. Es wird angegeben, daß die wirksame Oberfläche bei den bekannten Experimenten von 10^{-8} bis 10^{-13} cm^2 variiert.

Es ist also wahrscheinlich, daß die Emission hauptsächlich von einigen Punkten ausgeht, wo die Feldstärke besonders groß ist. Braucht man bei den Versuchen zur Messung der Strom-Spannungscharakteristiken kleine emittierende Oberflächen, also Gleichrichter von kleinen Dimensionen, so bekommt man die gute Beziehung zwischen Strom und Spannung

$$i = AF^2 e^{-\frac{B}{F}} \text{ oder } i = CF^{3/2}.$$

Nimmt man aber Gleichrichter von größeren Dimensionen, so beschreiben diese Formeln die gemessenen Kurven nicht. Von mir sind Oberflächen von mehreren hundert Quadratzentimeter untersucht, die alsdann Charakteristiken ergaben, die analytisch bei großer Annäherung durch $i = CV^x$ darstellbar waren, wo x Werte bis 7 oder 9 erhielt.

Bei großen Oberflächen wird die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten extremer Feldstärken an gewissen Punkten größer. Auch die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten relativ größerer Unterschiede zwischen den Feldstärken in diesen Punkten wird größer.

Man bekommt dann eine Superposition von Strömen, die wohl jeder für sich dem Emissionsgesetz gehorchen, zusammen aber eine abweichende Beziehung zwischen Strom und Spannung ergeben.

Auch die in Fig. 3a auftretenden Abweichungen bei niedrigen Feldstärken (größere $1/F$-Werte) sind vielleicht auf dieser Grundlage zu erklären.

Denn gibt es z. B. einen Punkt, wo die Feldstärke sehr groß, und viele andere, wo die Feldstärke viel kleiner ist, so superponiert sich der $i = AF^2 e^{-\frac{B}{F}}$-

* Prof. Dr. G. Holst machte mich darauf aufmerksam, daß bei so kleinen emittierenden Oberflächen große Stromdichten an den emittierenden Stellen auftreten müssen, wobei eine große Wärmeentwicklung auftreten würde. Es ist sehr wohl möglich, daß durch diese Wärmeentwicklung nach längerer Zeit eine Vernichtung der emittierenden Punkte stattfinden wird. Denn wie bekannt, nimmt der Widerstand eines Kupferoxydulgleichrichters im Gebrauch mit der Zeit zu, d. h. die Emission wird kleiner.

Kurve (wo F groß ist) eine Zahl anderer Kurven mit kleinen F-Werten. Besonders bei den kleinen Strömen sind dann die Abweichungen relativ groß.

Schlußbemerkungen. In obenstehender Arbeit sind Gründe angegeben, die Gleichrichterwirkung als eine verschiedene Emission von einem Metall und einem Halbleiter aufzufassen.

Es bleiben dabei noch viele Fragen unbeantwortet. Zuerst die wichtige Frage, wie sich die Emissionsformel ändert, wenn das Elektronengas in der emittierenden Materie nicht entartet ist. Vielleicht ist auch die Größe des vom Elektrolyt emittierten Stromes zu berechnen. Auch die Frage nach der Größe der Austrittsarbeit, wenn ein Elektron aus einem Metall in ein Dielektrikum eintritt, ist nicht leicht zu beantworten. Die Bildkraft ist, wenn das Elektron sich außer dem Metalle in einem Dielektrikum befindet, verkleinert und diese Bildkraft ist wohl durch die Dielektrizitätskonstanten zu teilen. Das gilt aber nur in einem Gebiete, wo von dieser Bildkraft die Rede ist, also nicht für einen kurzen Abstand vom Metall*. Wäre der Wert von W_a im Vakuum durch die Dielektrizitätskonstanten zu teilen, um den Wert von W_a im Dielektrikum zu bekommen, so würde man für W_a bald Werte finden, die kleiner wären als W_i. Das würde bedeuten, daß Elektroden ohne Arbeit das Metall verlassen könnten.

Vielleicht ist es so, daß bis zu einem kritischen Abstand vom Metall die Wirkung des Dielektrikums noch nicht beginnt, daß hier also der Zustand nicht von dem im Vakuum abweicht, daß also noch eine Potentialschwelle bestehen bleibt, die aber erheblich geringeren Wert hat als die im Vakuum. In einer nächsten Arbeit hoffe ich experimentell bestimmte Werte für die Größe der Austrittsarbeit angeben zu können.

---

* Siehe W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 68ff., 1923.

(Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität, Nr. 16.)

Die Bestimmung des Gleichgewichts zwischen den Atomen und den Molekülen eines Alkalidampfes mit einer Molekularstrahlmethode.

Von **Lester C. Lewis***, zurzeit in Hamburg.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 22. März 1931.)

Der aus einem mit Alkalidampf (Na, K, Li) gefüllten Ofen austretende Molekularstrahl wird durch ein inhomogenes Magnetfeld geschickt, das die magnetischen Atome ablenkt, so daß nur die unmagnetischen Moleküle im Strahl verbleiben. Die Intensität des Strahls wird nach der Langmuir-Taylorschen Methode gemessen und so die Gleichgewichtskonstante der Reaktion, $2\,Na \rightleftarrows Na_2$ usw., bestimmt. Messungen bei verschiedenen Ofentemperaturen ergeben die Dissoziationswärme.

Einleitung. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, chemische Gleichgewichte in Gasen mit Hilfe einer Molekularstrahlmethode zu bestimmen. Betrachten wir z. B. eine Reaktion, bei der Atome zu einem Doppelmolekül zusammentreten. Falls die Atome magnetisch sind, die Moleküle aber nicht, so hat man die Möglichkeit, durch Aufspaltung eines Molekularstrahles im Magnetfelde die Moleküle von den Atomen zu trennen. Eine derartige Untersuchung wurde an dem Gleichgewicht $2\,Bi \rightleftarrows Bi_2$ im hiesigen Institut von Leu** durchgeführt. Die Hauptfehlerquelle bei diesen Versuchen war die Unmöglichkeit einer genauen Intensitätsbestimmung. Inzwischen ist auf Grund der von Langmuir festgestellten Tatsache, daß jedes Alkaliatom, das mit einem glühenden Wolframdraht zusammenstößt, als positives Ion weggeht, von Taylor*** im hiesigen Institut eine quantitative Meßmethode für Alkalistrahlen ausgearbeitet worden.

Damit ist die Möglichkeit gegeben, den Assoziationsgrad der Alkalidämpfe mit ziemlicher Genauigkeit direkt zu bestimmen. Da ihre Dampfdrucke bekannt sind, kann man auch die Gleichgewichtskonstanten und die Dissoziationswärmen berechnen. Dies Problem ist auch deshalb interessant, weil es mehrfach mit optischen Methoden angegriffen worden ist,

---

* Charles A. Coffin Fellow 1930. Hamburger Dissertation. Vorgetragen auf der Tagung des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Hannover am 15. Februar 1931.

** A. Leu, U. z. M. 8, ZS. f. Phys. **49**, 498, 1928.

*** J. B. Taylor, U. z. M. 14, ZS. f. Phys. **57**, 242, 1929.

so daß unsere Versuche eine Kontrolle nach einer ganz anderen Methode geben.

Aus den optischen Messungen geht hervor, daß bei Natrium und Kalium 1 bis 10% Moleküle bei den in Betracht kommenden Versuchsbedingungen vorhanden sein dürften. Das ist eine Größenordnung, die man nach der oben erwähnten Molekularstrahlmethode gut sollte messen können. Natürlich wird die Messung um so schwieriger und ungenauer,

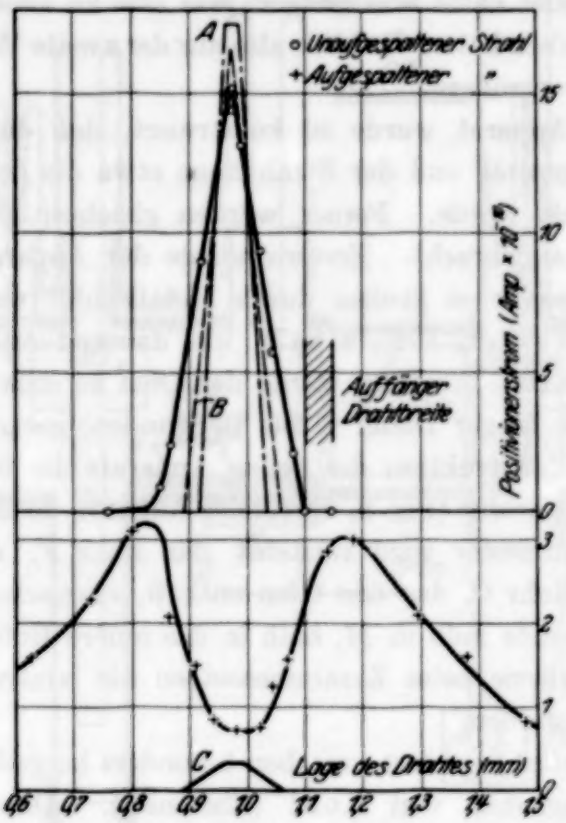


Fig. 1. *K*-Versuch.
A Theoretischer Strahl ohne Berücksichtigung der Auffängerbreite.
B Theoretischer Strahl mit Berücksichtigung der Auffängerbreite.
C Nach Subtraktion der Atome wahrscheinlicher Anteil der Moleküle.

je kleiner der Prozentsatz der Moleküle ist. Denn die Atome müssen so stark abgelenkt werden, daß ihre Intensität an der Stelle des unabgelenkten Strahles wesentlich kleiner ist als die der Moleküle.

Apparatur. Zuerst wurde die von Taylor* benutzte Apparatur verwendet. Nach einigen orientierenden Versuchen mit der Niederschlagsmethode wurden Versuche mit dem Drahtauffänger unternommen, die

* J. B. Taylor, U. z. M. 9, ZS. f. Phys. **52**, 846; U. z. M. 14, ebenda **57**, 242, 1928.

gleich die Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit der Methode zeigten. Das Resultat eines solchen Versuches mit Kalium ist in Fig. 1 wiedergegeben (Ofendruck 0,1 mm). Die Kurve zeigt kein Maximum am Orte des abgelenkten Strahles; d. h. die Intensität der Atome im unabgelenkten Teil des Strahles überwiegt stark die der Moleküle. Es mußte also entweder der Strahl viel schmäler oder die Ablenkung der Atome viel größer gemacht werden. Der erste Weg war nicht gangbar, weil dann auch der Auffänger wesentlich schmäler hätte sein müssen, was eine zu kleine Intensität bzw. Stromstärke gegeben hätte. Es blieb also nur der zweite Weg, die Ablenkung der Atome zu vergrößern.

Ein neuer Apparat wurde so konstruiert, daß durch Vergrößerung der Feldinhomogenität und der Strahllänge etwa die doppelte Ablenkung der Atome erzielt wurde. Ferner wurden gleichzeitig einige technische Verbesserungen angebracht. Erstens wurde der Apparat so gebaut, daß er nicht mehr aus zwei großen durch Metallschliff verbundenen Teilen bestand (siehe Taylor, l. c., S. 847), was dauernd Anlaß zu Undichtigkeiten gegeben hatte. Sodann wurde der Ofen so umkonstruiert, daß er für Versuche von langer Dauer (9 bis 15 Stunden) geeignet war. Im einzelnen war die Konstruktion des neuen Apparats die folgende.

Die neue Apparatur (Fig. 2, vertikaler Aufriß). In das Messingrohr *M* von 10 cm Durchmesser wird zunächst das Rohr *F*, das die Polschuhe trägt, und das Rohr *O*, das den Ofen enthält, eingeschoben. Schrauben, deren Muttergewinde halb in *M*, halb in das innere Rohr eingedreht sind, sorgen dafür, daß sie beim Zusammensetzen nie relativ zueinander oder zu *M* verdreht werden.

Das Ganze sitzt sehr fest zwischen besonders hergestellten Polschuhen eines Elektromagneten von Kohl (Chemnitz). Diese Polschuhe von quadratischem Querschnitt und 7 cm Seitenlänge umfassen das Rohr *M* gegenüber den inneren, durch nur 2 mm Messing von ihnen getrennten Polschuhen bei *F*. Diese inneren Polschuhe sind zur Erzeugung der Feldinhomogenität in der üblichen Weise als Furche (8 mm breit) und Schneide ausgebildet. Sie sind in dem 5 mm dicken Rohr *F* in einer Entfernung von 1,5 mm voneinander fest eingelötet. Dies hat auch den Vorteil, daß der Raum zwischen den Polschuhen viel besser ausgepumpt werden kann. In demselben Raume steht der Auffänger *Af*, der 4 cm lange Wolframdraht, stramm gespannt durch eine Wolframfeder, zentrisch in dem Zylinder *C*. Die Atome, die durch den Schlitz in *C* (4 mm hoch, Ober- und Unterkante parallel bis auf 0,01 mm) bis zur Drahtoberfläche *Af* gelangen, werden ionisiert und als Ionen auf *C* gesammelt. Der Ionen-

strom, der bei einigen Volt Spannungsdifferenz zwischen C und dem Heizfaden Af seinen Sättigungswert erreicht, fließt über das Galvanometer. Dieses war ein Instrument von Hartmann & Braun mit hoher Stromempfindlichkeit ($0{,}4 \cdot 10^{-10}$ A/mm bei 1 m Skalenabstand). Der ganze Auffänger ist an einem Drehschliff auf solche Weise montiert, daß Af auf einem Kreis von 6 mm Radius durch den Strahl sich bewegen läßt. Den

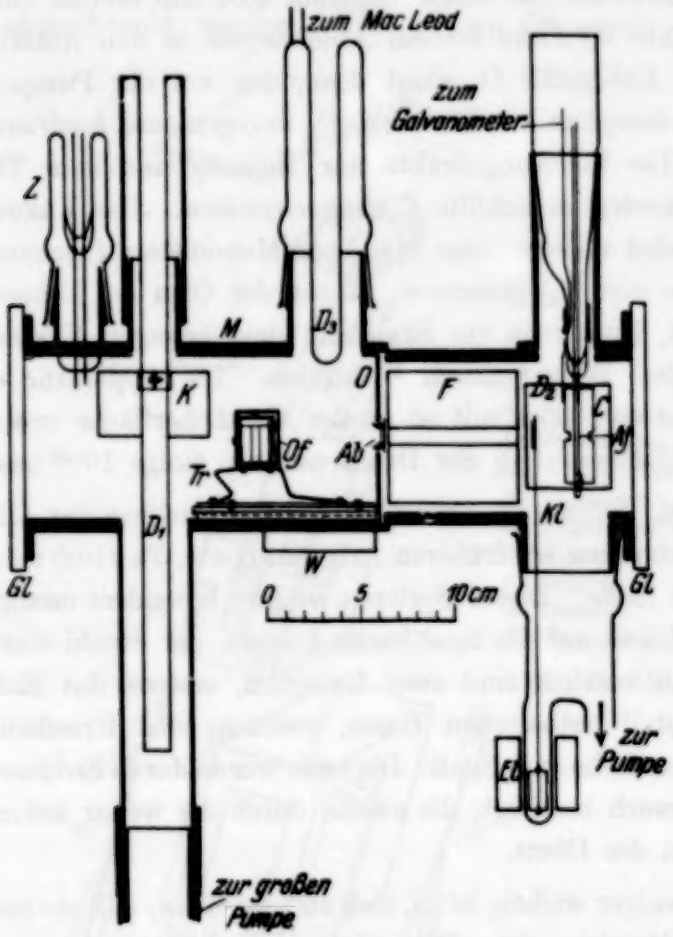


Fig. 2.

M Messinghauptrohr. *O* Ofenraumzylinder. *F* Zylindrische Träger der inneren Polschuhe. *Of* Ofen. *Tr* Ofenträger. *Ab* Abbildespalt. *Af* Auffängerdraht. *C* Zylindrische Kathode des Auffängers. *El* Elektromagnet. *Kl* Klappe. D_1, D_2, D_3 mit flüssiger Luft gekühlte Flächen. *K* Metallkappe des Kühlgefäßes D_1. *Gl* Glasfenster. *Z* Schliffe mit Durchführungsdrähte. *W* Kühlmantel.

Strahl kann man mit der von dem Elektromagneten El betätigten Klappe Kl absperren. Der Auffängerraum wird, weil normalerweise hier kein Gas abgegeben wird, von einer kleinen Pumpe (etwa $^1/_{10}$ Liter Sauggeschwindigkeit) ausgepumpt. Der Kühlzylinder D_2, von einem nicht gezeichneten Kühlgefäß auf der Temperatur von flüssiger Luft gehalten, sorgt dafür,

daß keine Fettdämpfe von der Abdichtung des Glasfensters *Gl* oder der Schliffe den Draht erreichen.

Das Rohr *O* trägt Ofen *Of* und Abbildespalt *Ab*, und wird, durch seine Vorderwand vom Auffängerraum ganz abgetrennt, durch eine Gaede-Leyboldsche Pumpe mit 10 Liter Sauggeschwindigkeit ausgepumpt. Der Ofen wird weiter unten beschrieben. Hier genügt es zu bemerken, daß der Molekularstrahl aus einem ungefähr 0,01 mm breiten Ofenspalt durch einen ungefähr 0,02 mm breiten Abbildespalt in den Auffängerraum eintritt. Das Kühlgefäß D_1 dient dazu, den aus der Pumpe stammenden Quecksilberdampf zu kondensieren, D_3 dagegen zum Ausfrieren des Alkalidampfes. Die Zuleitungsdrähte zur Heizung und zum Thermoelement des Ofens werden in Schliffe *Z* eingeschmolzen. Das Vakuum in diesem Ofenraum wird mittels eines Mac Leod-Manometers (verbunden mit dem oberen Ende von D_3) gemessen. Wenn der Ofen auf höhere Temperatur geheizt wird, kann man zur Erzielung eines besseren Vakuums *M* direkt mit fließendem Wasser durch *W* kühlen. Die Apparatur war so dicht, wie man nur von einer mit so großer Metalloberfläche erwarten konnte, d. h. in 15 Stunden stieg der Druck nur um einige 10^{-3} mm Hg.

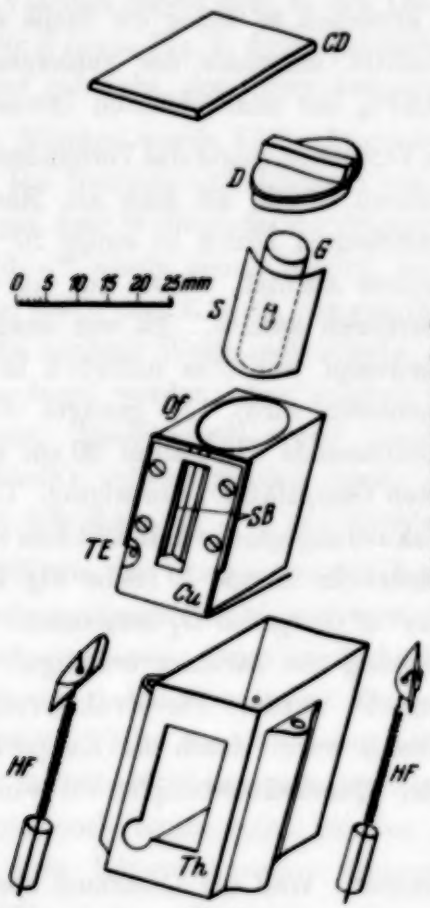
Der Ofen. Schwer zu vermeiden war das Spritzen des Alkalis aus dem Ofen, das sich schon bei früheren Arbeiten (Leu, Taylor) störend bemerkbar gemacht hatte. Dieses Spritzen ist hier besonders unangenehm, weil, falls etwas Alkali auf die Spaltbacke kommt, der Strahl stark verbreitert wird. Verantwortlich sind zwei Ursachen, erstens das Entweichen des im Alkalimetall enthaltenen Gases, zweitens das Kriechen von Alkali über die Innenfläche zum Spalt. Die erste wurde durch Entgasen das Alkalis vor dem Versuch beseitigt, die zweite durch die weiter unten angegebene Konstruktion des Ofens.

Nicht weniger wichtig ist es, sich zu versichern, daß chemisches Gleichgewicht im Ofen herrscht. Dies wird gewährleistet sein, wenn alle Teile des Ofens die gleiche Temperatur haben. Zwar kann, falls der Spalt um einen gemessenen Betrag heißer ist, die Überhitzung des Dampfes berücksichtigt werden. Doch ist die Temperaturverteilung im Ofen schlecht zu bestimmen; und außerdem vermindert die Überhitzung den an sich schon kleinen Prozentsatz der Moleküle. Es wurde also angestrebt, dem Ofen eine möglichst gleichmäßige Temperatur zu geben.

Dazu kommen folgende Bedingungen: der Ofen soll auf 500 bis 700° C erhitzt werden, ohne zuviel Wärme an die Außenwände zu übertragen (der Wolframstahlofen brauchte 50 Watt, um 550° C zu erreichen), die

Temperatur soll zeitlich sehr konstant bleiben, das enthaltende Alkali soll für lange Versuche genügen.

Nach vielen Abänderungen erhielt der Ofen die Gestalt, wie in Fig. 3 dargestellt. Er hat sich in dieser Form sehr gut bewährt. Die zu verdampfende Substanz wird in die zylindrische Ausbohrung des Ofens *Of* eingefüllt. In der Ofenwand befindet sich ein Kanal (1 mm Durchmesser). Mit den Spaltbacken *SB* zusammen, die darüber in 0,01 mm Entfernung voneinander angeschraubt werden, bildet er den Ofenspalt. Der ganze



Of Ofen.
SB Spaltbacken.
Th Thermostat.
HF Wolframheizfäden.
TE Thermoelementstelle.
Cu Kupferverbindungsstück.
G Alkaligefäß.
S Schirm.
D Deckel.
CD Kupferdeckel.

Fig. 3.

Ofen wird mit vier Schrauben fest in einem Mantel *Th* aus massivem, vergoldetem Kupfer eingesetzt, der als Thermostat dient. Dieser Thermostat wird von zwei Wolframheizspiralen *HF* geheizt, die oben in gutem Kontakt mit *Th* stehen und unten durch Quarzröhren isoliert sind. Der Deckel *D*, in *Of* eingeschliffen, wird noch von dem vergoldeten Kupferdeckel *CD* bedeckt.

Wenn jetzt das Ganze auf dem Ofenträger *Tr* (siehe Fig. 2) zusammengeschraubt wird, erreicht es eine Temperatur von 600° C bei 25 Watt Heiz-

leistung, ohne daß Temperaturunterschiede von mehr als 5° C dabei entstehen. Dies ist rechnerisch zu erwarten und wurde experimentell verifiziert. Die Temperaturen wurden normalerweise bei TE gemessen, und zwar, wie die Erfahrung zeigte, sehr genau und reproduzierbar. Das Thermoelement wurde mit einem Keil aus Wolframstahl festgehalten.

Das Vakuum. Es zeigte sich, daß erst bei einem Vakuum von 1 bis 3 $\cdot 10^{-6}$ im Ofenraum gemessen werden konnte. Bei diesem Druck stoßen nur ein paar Prozent von den Atomen im Strahl mit dem streuenden Gas zusammen. Von diesen erreichen so wenig die Stelle der unabgelenkten Moleküle, daß ihre Intensität innerhalb der Fehlergrenze der Messung liegt (im Durchschnitt 0,05% der unabgelenkten Intensität).

Eine lange Reihe von Versuchen zeigte das Vorhandensein eines streuenden Gases von viel größerem Druck, als man am Mac Leod-Manometer ablas: d. h. bei einem gemessenen Druck = einige 10^{-6} mm wurde eine Streuung gemessen von einem Ausmaß, wie sie nur von einem Streudruck von einigen 10^{-4} mm herrühren konnte. Es war anzunehmen, daß das störende Gas Quecksilberdampf war (das natürlich in einem Mac Leod kondensiert und nicht gemessen wird). Es genügte offenbar nicht, daß der von der Pumpe aufströmende Hg-Dampf 20 cm entlang an einem mit flüssiger Luft gekühlten Glasgefäß D_1 vorbeiging. Um den Hg-Dampf zu beseitigen, ohne die Evakuierungsgeschwindigkeit sehr zu beeinträchtigen, wurde die große halbzylindrische Kappe K (siehe Fig. 2) in metallischem Kontakt mit dem platinierten Glasgefäß D_1 aufgesetzt. Schließlich wurde die letzte Spur von Streuung des Strahles beseitigt, indem das ganze Gefäß D_1 aus Metall gemacht wurde. Die Evakuierungsgeschwindigkeit (sie betrug einige Liter/Sek.) wurde durch die Kappe K so gut wie gar nicht verringert, aber der Quecksilberdampfstrahl wurde dadurch vollkommen aufgefangen.

Der Gang eines Versuches. Weil der Ofenraum ebenso wie der Ofen nach jedem Versuch gründlich von Alkalimetall gesäubert werden mußte, um bei dem folgenden Versuch ein gutes Vakuum zu erreichen, mußten auch beide Spalte neu justiert werden. Eine sorgfältige und feste Justierung war erforderlich.

Nun wurde ausgepumpt und der Ofen bei einer Temperatur von 750° C (mit 50 Watt) eine Zeitlang ausgeheizt, ohne den Apparat zu kühlen. Nach einer halben Stunde war das Vakuum $1 \cdot 10^{-5}$ mm und verbesserte sich ziemlich schnell. Dann mußte die Apparatur über Nacht unter Vakuum stehen.

Der Versuch. Am nächsten Tage wurde zuerst das Alkalimetall frisch vorbereitet. Die Reinheit des Kaliums und des Natriums wurde durch Schmelzpunktbestimmung kontrolliert. Lithium wurde in Form von „silberweißem Draht" von Kahlbaum ohne weitere Vorbereitung eingefüllt. Kalium und Natrium wurden durch einstündiges Auskochen im Vakuum mit Hilfe eines elektrischen Ofens bei 300 bis 400° C von Wasserstoff befreit. Dann ließ ich das Metall im Vakuum in ein kleines Stahlgefäß G (siehe Fig. 3) herunterfließen. Schließlich wurde so schnell wie möglich dieses Gefäß G aus dem Vakuum genommen, in den Ofen eingesteckt [der Ofenspalt mittels Schirm S (siehe Fig. 3) davor geschützt], der Ofen geschlossen und in den Apparat gebracht, der sofort ausgepumpt wurde.

Nach wenigen Minuten wurde Klebvakuum erreicht, und der Versuch konnte beginnen. Bei Natrium oder Lithium war es erforderlich, erst eine Sauerstoffschicht auf dem Wolframdrahtauffänger zu erzeugen. Das Verfahren von Kingdon* wurde genau befolgt, und zwar mit reinem, aus einem Gemisch von BaO_2 und $KMnO_4$ hergestellten Sauerstoff. Im Falle Kalium genügte die saubere Wolframoberfläche. In allen Fällen konnte der Ofen bald angeheizt werden; dies geschah zuerst langsam, bis das Alkalimetall schmolz. Dabei wurde zuerst immer etwas Gas abgegeben, wonach etwas schneller geheizt werden durfte (doch wurden nie Temperaturänderungen von mehr als 5° C pro Minute vorgenommen).

Meßtechnik. Wenn die Ofentemperatur konstant war, untersuchte ich zuerst den unaufgespaltenen Strahl, und wenn dieser die richtige saubere Form hatte, den aufgespaltenen. Dann wurde die Temperatur um 20 bis 30° erhöht, mindestens eine halbe Stunde auf Temperaturkonstanz gewartet, dann wieder gemessen. Man wartete, wenn nötig, bis das Vakuum im Ofenraum sich auf 2 bis $3 \cdot 10^{-6}$ mm verbessert hatte. Im Auffängerraum mußte das Vakuum noch besser sein; bei den hier beschriebenen Versuchen herrschte stets Hängevakuum. Genauer beschrieben ging die Messung so vor sich.

A. Unaufgespaltener Strahl durchgemessen (10 bis 15 Messungen).

1. Es wurde die Lage des Auffängers abgelesen (konnte auf 0,1 Teilstrich, d. h. 1 bis 2 μ geschehen). Klappe, die den Strahl abschließt, zu, Galvanometerausschlag abgelesen.

2. Klappe auf: Galvanometerausschlag (im aperiodischen Zustand) nach 30 und 40 Sekunden abgelesen.

---

* K. H. Kingdon, Phys. Rev. 5, 510, 1924.

3. Lage des Auffängers geändert: veränderter Galvanometerausschlag abgelesen.

4. Im Durchschnitt nach jeder fünften Ablesung wurde die Klappe geschlossen und der Nullpunkt des Galvanometers kontrolliert. Er war sehr konstant: meistens bewegte er sich um weniger als 0,1 mm (im Fernrohr in 4 m Abstand abgelesen) während einer halben Stunde, oft um noch weniger.

5. Einige Messungen wiederholt.

B. Feld eingeschaltet, aufgespaltener Strich durchgemessen (20 bis 40 Messungen). Besonders viele und sorgfältige Messungen in der Mitte des Strahles.

C. Feld ausgeschaltet und entmagnetisiert. Unaufgespaltener Strahl durch einige Messungen, namentlich in der Nähe des Maximums, kontrolliert. Die Temperatur blieb während der Stunden, die die Messungen dauerten, stets innerhalb 1^0 C konstant. Auch die Intensität des Strahles blieb bei den Kalium- und Natriumversuchen bis auf 1 bis 2%, bei Lithium bis auf 3 bis 5% konstant.

Empfindlichkeit der Meßmethode. Bei mittlerer Strahlintensität ergibt der unaufgespaltene Strahl einen Strom von $2 \cdot 10^{-8}$ Amp. Beim Ablesen der kleinen Ausschläge mit dem Fernrohr wurde eine Genauigkeit von mindestens $1 \cdot 10^{-12}$ Amp. erreicht. Man kann also den 10^{-4}ten Teil des Strahles leicht noch bis auf 50% bestimmen.

Die Verwertung der Resultate. I. Der Assoziationsgrad. Das, was man direkt aus den Messungen entnehmen will, ist das Verhältnis $\varepsilon = p_M/p_A$ des Druckes der Moleküle zum Druck der Atome im Ofen. Was man mißt, ist das Verhältnis:

$$x = \frac{\text{Intensität des aufgespaltenen Strahles}}{\text{Intensität des unaufgespaltenen Strahles}}$$

an der gleichen Stelle. Als diese Stelle wurde naturgemäß die Stelle größter Intensität gewählt — am Gipfel des Strahles. Die Breite des Strahles blieb während einer Versuchsreihe konstant. x unterscheidet sich von ε aus drei Gründen:

1. Der unaufgespaltene Strahl enthält Atome und Moleküle.

2. Infolge des Geschwindigkeitsunterschiedes ($v_A = \sqrt{2}\, v_M$) zwischen Atomen und Molekülen strömen aus dem Ofen, in dem Gleichgewicht herrscht, immer relativ mehr Atome als Moleküle, im Verhältnis $\sqrt{2} : 1$.

3. Moleküle werden am Auffänger zweimal gezählt, da sie als Atomionen vom Draht weggehen (wird später gezeigt). Es ist daher

$$\varepsilon = \frac{(x)}{(1-x)} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2}.$$

a) Mögliche Fehler bei der x-Messung. Zwei Hauptfehlerquellen sind zu nennen:

1. Die x-Werte konnten durch Temperaturunterschiede im Ofen verfälscht werden. Diese wurden deshalb mit besonderer Sorgfalt gemessen. Dazu wurde ein Konstantandraht entzweigeschnitten, ein kurzer Eisendraht dazwischengeschweißt, und mit dem so gebildeten Differentialthermoelement wurden die Temperaturunterschiede im Ofen gemessen. Die eine Schweißstelle blieb immer in derselben Lage, die andere wurde im Spalt, im oberen Ofenkörper, oder im Deckel befestigt. Bei der endgültigen Ofenanordnung unterschieden sich die Temperaturen an allen diesen Stellen um weniger als 5^0 C.

Daß diese Temperaturunterschiede von weniger als 5^0 C die x-Werte nicht erheblich verfälschen können, geht aus folgendem hervor. Zuerst wurden Bestimmungen mit einer weniger guten Ofenanordnung gemacht (Temperaturdifferenzen bis zu 20^0 gemessen). Die so gemessenen x-Werte unterscheiden sich von den endgültigen um weniger als 10%.

Der Spalt ist am kühlsten. Dieses Resultat war zu erwarten, weil die Ofenspaltfläche aus Wolframstahl als nicht geschützte Fläche von besserem Emissionsvermögen als das Kupfer größere Ausstrahlungsverluste erfährt.

2. Eine weitere Korrektion ergibt sich daraus, daß bei Versuchen mit Feld noch Atome an der Stelle des unabgelenkten Strahles sich befinden und als Moleküle im Molekülstrahl mitgezählt werden; bei den endgültigen Versuchen waren nur bei Kalium und Lithium Korrektionen deswegen erforderlich. Die Größenordnung dieser Korrektion wurde rechnerisch ermittelt, indem der „Schwanz" des Strahles durch ein rechteckiges oder dreieckiges Stück vom gleichem Flächeninhalt ersetzt wurde. Dann konnte in der Formel

$$dJ = \frac{dn}{ds} = \frac{1}{2}\frac{dn_0}{ds_0} e^{-\frac{s_a}{s'}} \frac{s_a^2}{s_1'^3}\, ds = \frac{1}{2} J_0\, ds_0 \left(e^{-\frac{s_a}{s'}} \frac{s_a^2}{s_1'^3}\right) \qquad (1)^*$$

für die Intensität der abgelenkten Atome an der Stelle 0 (Mitte des unabgelenkten Strahles) die Integration ausgeführt werden. s_a ist die Ab-

* O. Stern, U. z. M. 5, ZS. f. Phys. **41**, 563, 1927.

lenkung der Atome mit wahrscheinlichster Geschwindigkeit der Maxwellschen Verteilung; für die anderen Bezeichnungen siehe Fig. 4.

Die Gesamtintensität des Molekülmaximums enthält bei Li 10% Atome, bei K 15% Atome.

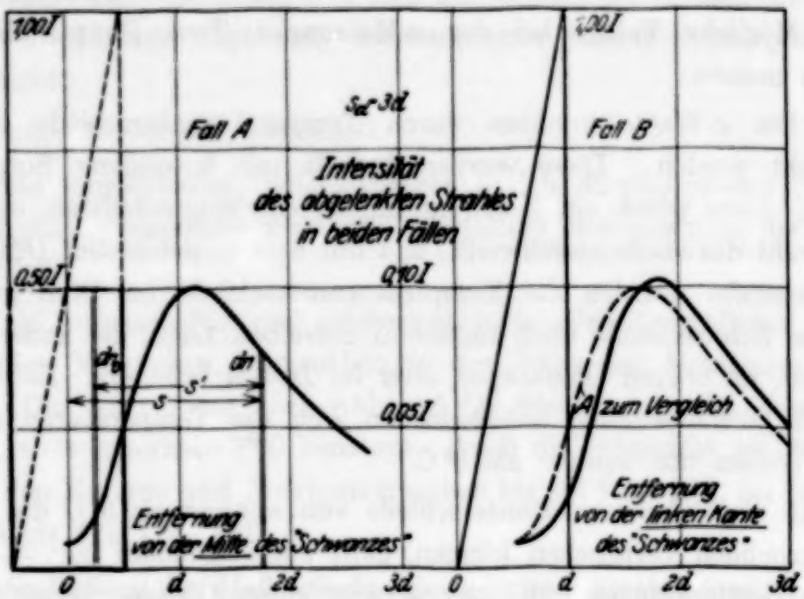


Fig. 4. Die Methode der „Schwanzkorrektion" zur Molekülintensität.

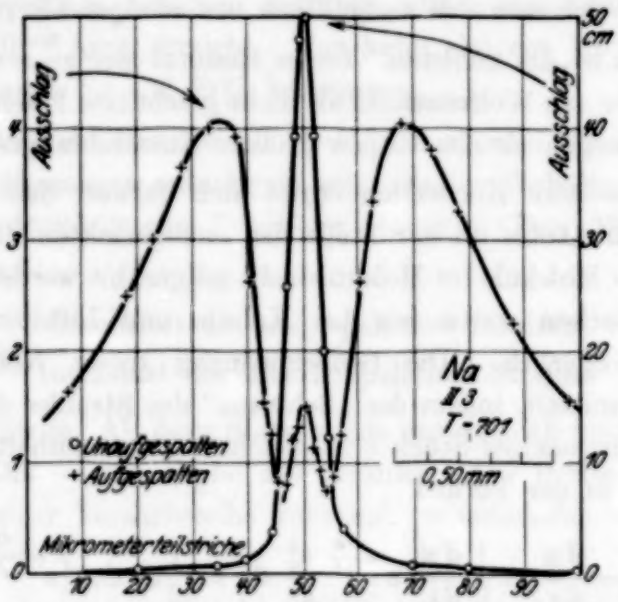


Fig. 5.

Z. B. betrug die Korrektion zum Li-Strahl (Fig. 9) aus der Annahme eines Rechtecks 0,20 cm Ausschlag, aus der eines Dreiecks 0,06 cm, mit dem wahrscheinlichsten Wert von 0,10 cm (Gesamtausschlag 1,6 cm).

Die Rechnung zeigt auch in dem Falle, daß der Buckel kaum merkbar ist, das Vorhandensein von weniger als 10% Atomen.

11. Diskussion der abgebildeten Kurven. Hier sollen die typischen Kurven diskutiert werden, die in Fig. 5 bis 10 abgebildet werden. Aufgetragen sind immer die direkt gemessenen Größen: Ausschlag des Galvanometers in Zentimeter gegen Lage des Auffängers in Mikrometerteilstrichen

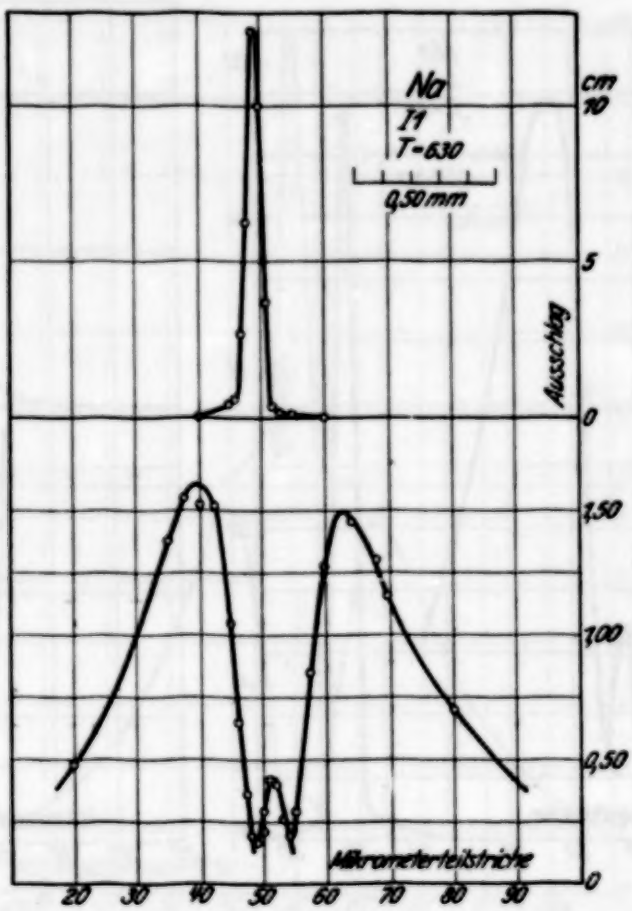


Fig. 6.

des Ablesemikroskops. Die Skale zur Verwandlung der Mikrometerteilstriche in Millimeter ist in jeder Figur angegeben. Die Galvanometerausschläge wurden bei den unaufgespaltenen Strahlen in 2,4 m Abstand direkt auf einer Skale abgelesen, bei den aufgespaltenen Strahlen im allgemeinen in 4,5 m Abstand mit dem Fernrohr abgelesen. Will man die Ausschläge bei den unaufgespaltenen Strahlen mit denen der aufgespaltenen (Fig. 6, 7, 8) vergleichen, so muß man sie mit dem Faktor $\frac{4,5}{2,4} = 1,88$ multiplizieren.

Daß in jedem Falle einer magnetischen Aufspaltung das rechte Maximum der Intensität kleiner als das linke ist, rührt von der stärkeren Inhomogenität des Feldes auf der rechten Seite her; diese Inhomogenität wird von einer Schneide rechts und einer Furche links erzeugt.

Fig. 5 zeigt das erste mit der endgültigen Versuchsanordnung gewonnene Na-Resultat: die Moleküle sind von den Atomen sehr sauber

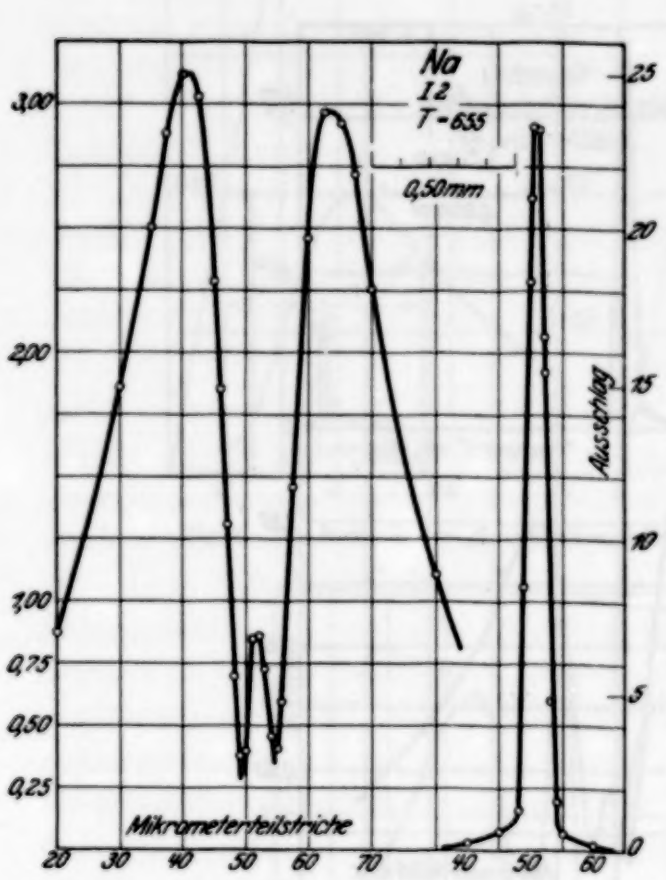


Fig. 7.

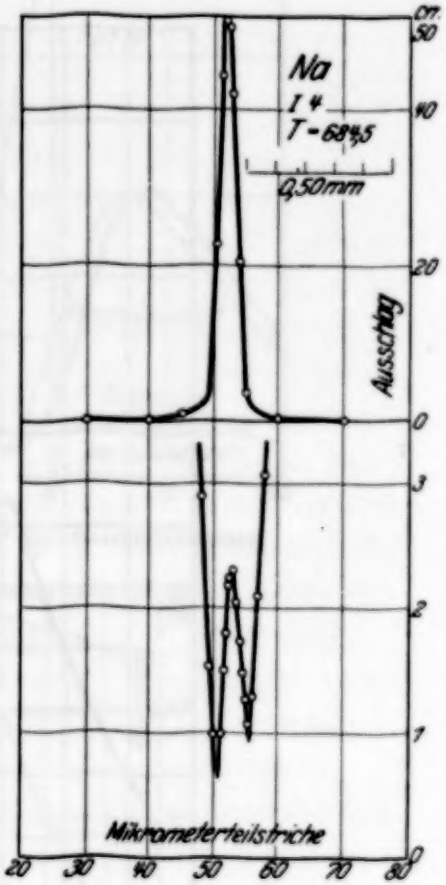


Fig. 8.

getrennt, obgleich kleine „Schwänze" beim unaufgespaltenen Strahl vorhanden sind.

Die Fig. 6, 7 und 8 geben drei bei derselben Versuchsreihe (Na I, siehe Tabelle 1) aufgenommene Kurven wieder. Fig. 6 zeigt Strahl I (1) bei einer niedrigen Temperatur, so daß die Intensität der Moleküle klein ist und weniger genau gemessen wird ($4{,}0 \pm 0{,}2$ mm Ausschlag im Maximum). Fig. 7 zeigt eine sehr saubere Messung bei mittlerer Temperatur; und schließlich Fig. 8 eine Bestimmung, bei der nur das Nötige — der unaufgespaltene Strahl und, bei der Aufspaltung, nur der Molekülstrahl —

ausgemessen wurde. Bei dem letzten ist aber die Form des ursprünglichen Strahles in der des Molekülstrahles so gut wiedergegeben, daß man daraus einen oberen Grenzwert für das magnetische Moment des Moleküls erschließen kann. Das Molekül hat ein magnetisches Moment, das sicher weniger als ein Hundertstel von dem des Atoms beträgt. In Tabelle 1 sind noch zwei weitere Versuche (I, 3 und I, 5) angegeben. In Ver-

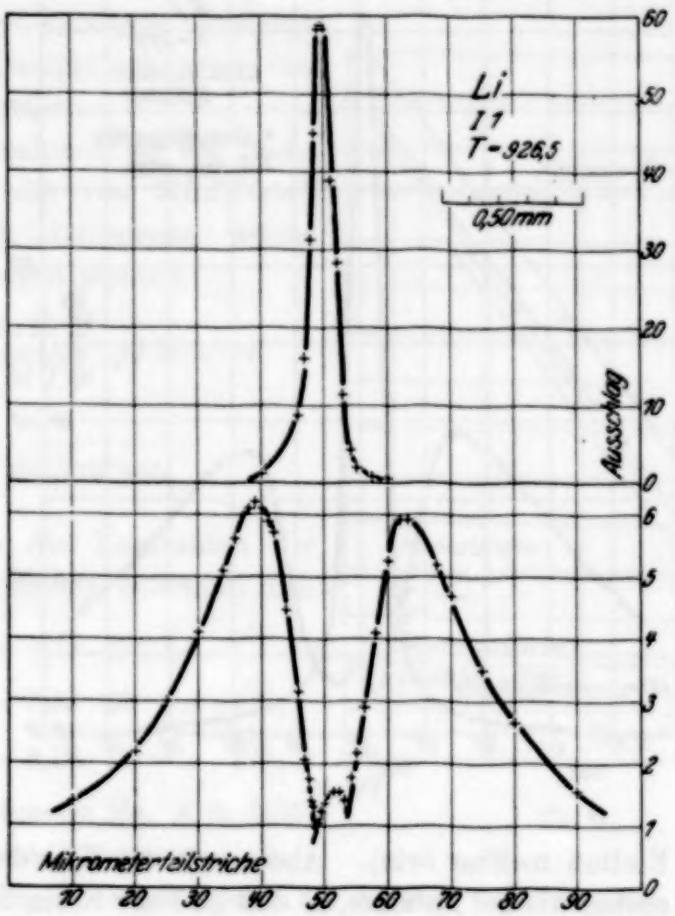


Fig. 9.

suchen I, 1 bis I, 4 bleiben die Form und Breite des Strahles streng erhalten; I, 5 zeigt bei der höchsten Temperatur in der starken Ausbildung der „Schwänze" offenbar den Einfluß der „Wolke".

Fig. 9 zeigt eine vollständige Kurve für Li. Der Grund, weshalb der Molekülstrahl nicht so deutlich wie bei den Natriumversuchen hervortritt, liegt in der starken Ausbildung des linken „Schwanzes" des unaufgespaltenen Strahles. Diese Asymmetrie beweist, daß es sich um Fehler bei der Justierung handelt. Der ganze Li-Versuch ist viel schwieriger als der Na-Versuch,

erstens wegen der höheren Temperatur des Ofens und zweitens, weil die Sauerstoffschicht auf dem Wolframdraht bei Li nicht so haltbar ist wie bei Na; offenbar wird sie von Li angegriffen.

Fig. 10 von einem K-Versuch zeigt in den starken Schwänzen wieder den großen Einfluß der „Wolke" bei 3,7 mm Ofendruck (schon bei 1,0 mm

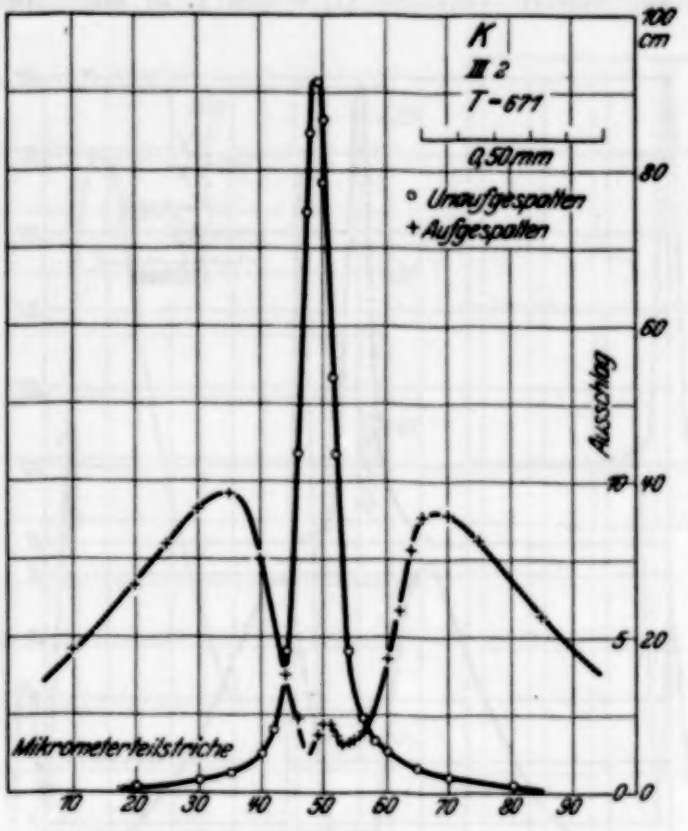


Fig. 10.

sollte dieser Einfluß meßbar sein). Aber auch die Kurven bei 0,3 mm sind nicht so sauber wie bei Natrium, so daß im Falle K ein bis jetzt nicht feststellbarer Einfluß übrigbleibt.

III. Die benutzten Dampfdruckkurven. Glücklicherweise existieren für den interessantesten Fall, Na, sowohl zahlreiche gute Dampfdruckmessungen wie auch eine sehr gründliche Kritik derselben*. Ich habe daher die Gleichung von Ladenburg-Thiele (bis auf 1% genau) für den Gesamtdruck benutzt:

$$\log p_{(\text{Natrium})} = -\frac{26\,167}{4{,}573\,T} - 1{,}178 \log T + 11{,}396.$$

* R. Ladenburg u. E. Thiele, ZS. f. phys. Chem. (B) 7, 161, 1930.

Für Kalium habe ich die Gleichung der International Critical Tables angenommen:

$$\log p_{(\text{Kalium})} = +7{,}183 - \frac{52{,}23 \cdot 84{,}9}{T} = -\frac{4435}{T} + 7{,}183.$$

Für Lithium fand ich zunächst keine Dampfdruckkurve und wollte sie daher aus meinen Intensitätsmessungen der Molekularstrahlen entnehmen. Um die Zuverlässigkeit dieses Verfahrens zu prüfen, habe ich alle meine Natriumdaten durchgearbeitet und daraus die Dampfdruckkurven von Fig. 11 gefunden.

Die Annahmen bei der Rechnung sind die von Knudsen* über Molekularströmung, welche die Gleichungen ergeben

$$q = \frac{5{,}83 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{M\,T}}\, p f \text{ Mol/sec}$$

und

$$J = \frac{q_2}{r} \text{ Mol/cm}^2 \text{ sec}.$$

Wenn man die Konstanten der Apparatur einsetzt, bekommt man

$$p_{\text{Natrium}} = 5{,}77 \cdot 10^{-5} A \cdot \sqrt{T},$$

$$p_{\text{Kalium}} = 7{,}55 \cdot 10^{-5} A \cdot \sqrt{T},$$

$$p_{\text{Lithium}} = 3{,}18 \cdot 10^{-5} A \cdot \sqrt{T},$$

wo p in Millimeter Hg, A in Millimeter Ausschlag gemessen sind.

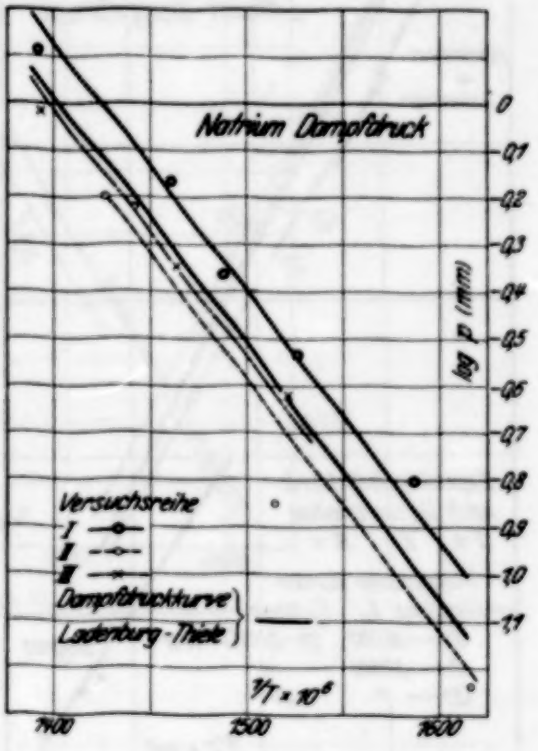


Fig. 11.

Die in Fig. 11 aufgetragenen, für mehrere Versuchsreihen so berechneten Drucke zeigen eine Übereinstimmung innerhalb 5 bis 10% mit der gut bekannten Dampfdruckkurve. Nur bei Versuchsreihe I ist die Abweichung größer (25%); doch ist die Neigung der Kurve, d. h. die Verdampfungswärme, dieselbe.

Die Lithiumdaten sind in Fig. 12 wiedergegeben, ebenso die Daten, die ich später bei Bogros** und Hartmann und Schneider***

---

* M. Knudsen, Ann. d. Phys. **28**, 999, 1909; für Erläuterungen siehe U. z. M. 1, O. Stern, ZS. f. Phys. **39**, 751, 1926.

** A. Bogros, C. R. **183**, 124, 1926; **191**, 322, 560, 1930.

*** H. Hartmann u. R. Schneider, ZS. f. anorg. Chem. **180**, 279, 1929.

gefunden habe. Die Neigung der Bogrosschen Kurve führt zu einem falschen Siedepunkt (2400° K anstatt des experimentellen Wertes, etwa 1500° K). Die Methode von Bogros ist ebenfalls die Knudsensche Ausströmungsmethode. Es ist anzunehmen, daß seine Anordnung mit weitem Ofenspalt (kreisförmig mit 1 bis 5 mm Durchmesser) wegen zu niedrigen Sättigungsgrades des Dampfes zu zu niedrigen Werten führt. Dagegen ist die Verdampfungswärme von Hartmann und Schneider mit 35,800 cal in genügender Übereinstimmung mit dem von mir zu 37,000 cal gefundenen Werte (während die Gleichung von Bogros den Wert 28,200 cal ergibt).

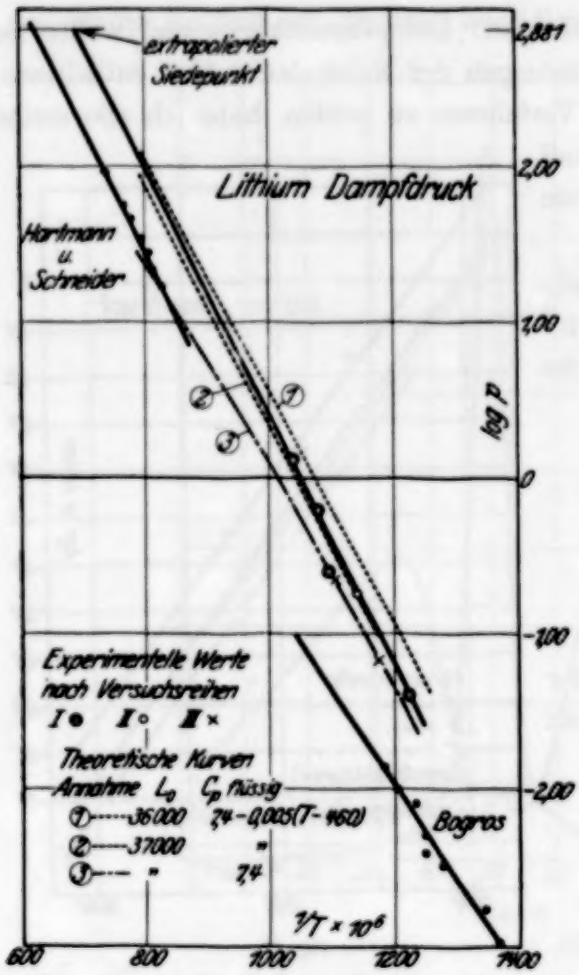


Fig. 12.

Daher schien es möglich, die Werte von Hartmann und Schneider und von mir mit Hilfe des Nernstschen Theorems einigermaßen auf einer Kurve zu vereinigen. Macht man die Annahmen, daß $L_0 = 36{,}000$ cal, daß die charakteristische Debyesche Temperatur 460° beträgt (aus der Lindemannschen Regel

$$\Theta = 133 \sqrt{\frac{T_s}{M V^{2/3}}}$$

berechnet, wo T_s die Schmelztemperatur und V das Molvolumen sind), und daß die spezifische Wärme des flüssigen Lithiums mit der Temperatur wie bei Na, Cs, Rb abnimmt ($c_p = 7{,}4 - 0{,}005\,(T - 460)$], so ergibt sich Kurve 1; ist $L_0 = 37{,}000$, Kurve 2. Nimmt man jedoch an, daß $c_{p\,\text{fl.}}$ konstant bleibt, $L_0 = 37{,}000$ bleibt, und $\Theta = 460$, so ergibt sich die stark geänderte Kurve 3. Die wirkliche Kurve liegt wahrscheinlich zwischen 2 und 3, so

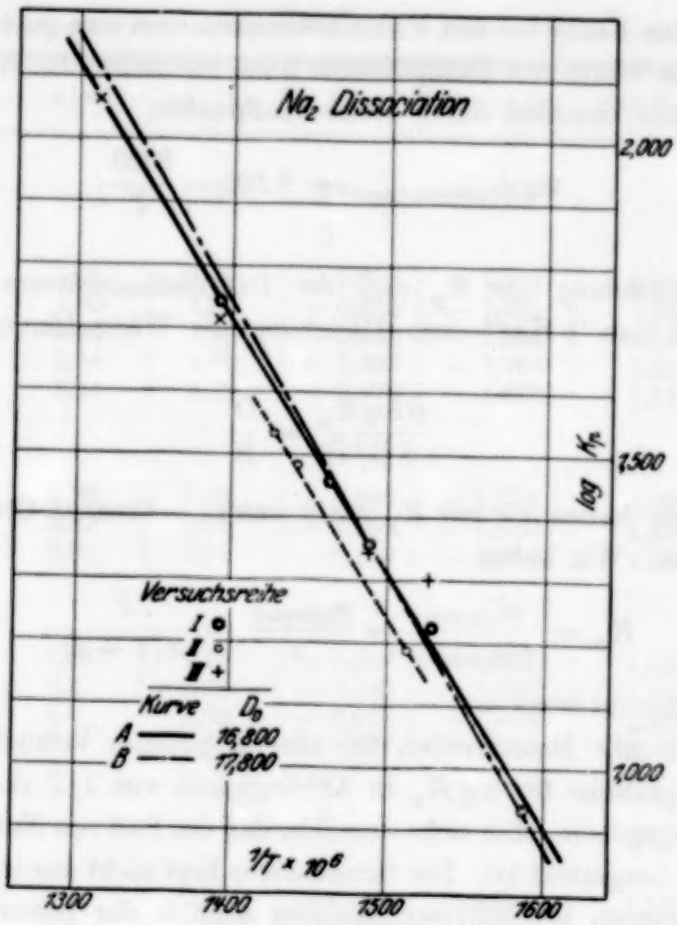


Fig. 13.

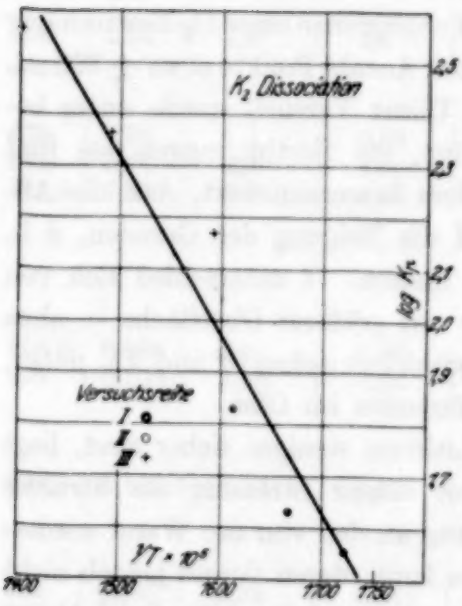


Fig. 14.

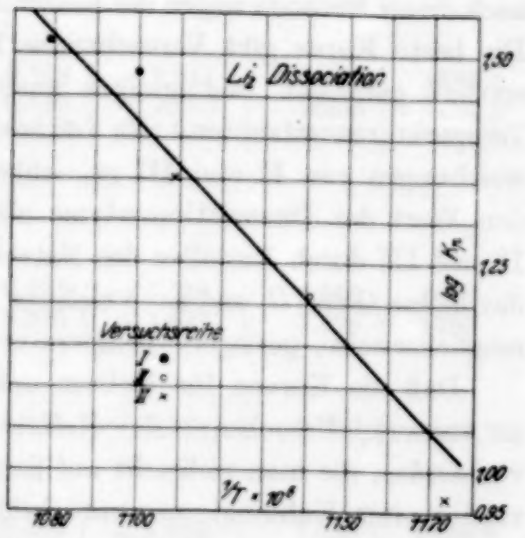


Fig. 15.

daß auch meine Kurve bei den Versuchstemperaturen eine gute Annäherung darstellt. Als Werte des Dampfdrucks habe ich daher die Werte aus der Gleichung einer Geraden durch meine Meßpunkte

$$\log p_{\text{Lithium (mm)}} = 8{,}505 - \frac{8090}{T}$$

verwendet.

IV. Berechnung der K_p und der Dissoziationswärmen D und D_0. Um aus der van't Hoffschen Gleichung die Wärmetönung D unserer Reaktion

$$\frac{\partial \log K_p}{\partial (1/T)} = \frac{D}{R}$$

zu bestimmen, haben wir nur K_p durch unsere bekannten Größen p und ε auszudrücken. Wir haben

$$K_p = \frac{p^2_{\text{(Atome)}}}{p_{\text{(Moleküle)}}} = \frac{p_{\text{(Atome)}}}{\varepsilon} = \frac{P}{\varepsilon(1+\varepsilon)},$$

wo P der Gesamtdruck ist.

Tabelle 1 gibt diese Größen für alle endgültigen Versuche.

Die Diagramme für $\log K_p$ in Abhängigkeit von $1/T$ sind in Fig. 13, 14, 15 wiedergegeben. Man sieht deutlich, daß der Fall von Natrium weitaus am besten sichergestellt ist. Der Grund dafür liegt nicht nur in der größeren Anzahl Messungen bei Natrium, sondern auch in der besseren Trennung der Moleküle von den gestreuten Atomen.

Die Versuchsreihen I, II und III von Natrium lassen sich durch parallele Geraden gut darstellen. Trotzdem ist die Fehlergrenze einer D_0-Bestimmung nach dieser Methode wegen der beschränkten Anzahl Punkte etwa $\pm$ 800 cal. Die beste Kurve gibt Versuchsreihe I. Dieser Versuch wurde unter besonders günstigen Bedingungen ausgeführt, die Bestimmungen bei fünf Temperaturen erlaubten. Es ist besonders bemerkenswert, daß die Abweichungen von II und III gegenüber I die Neigung der Geraden, d. h. den Wert der Dissoziationswärme nicht ändern. I unterschied sich von II und III durch Einfüllen des Natriums mit größerer Oberfläche — ohne das kleine Gefäß G, und noch sicherer Kontakt zwischen Of und Th, daher, möglicherweise, geringere Temperaturdifferenzen im Ofen.

Daß die Kurven für Kalium und Lithium weniger sicher sind, liegt an zweierlei Ursachen. Bei Kalium war immer Streuung des Strahles vorhanden, die man vielleicht auf Streuung an den von der Wand wiederverdampften Kaliumatomen zurückführen kann, deren Grund jedoch nicht eindeutig erkannt wurde (vgl. obere Diskussion und Fig. 10). Bei Lithium

Tabelle 1.

T^0 K	P mm	$x \cdot 10^2$	$\varepsilon \cdot 10^2$	log p	log $\varepsilon(1+\varepsilon)$	log K_p	$\frac{1}{T} \cdot 10^6$
				Na			
				I			
630	0,104	1,65	1,19	— 0,985	— 1,921	+ 0,936	1587
655	0,220	1,80	1,30	— 0,658	— 1,881	1,223	1527
672	0,357	2,14	1,55	— 0,448	— 1,804	1,356	1488
684,5	0,496	2,34	1,70	— 0,305	— 1,764	1,459	1461
719	1,18	3,04	2,22	+ 0,072	— 1,672	1,744	1391
				II			
661	0,261	2,29	1,66	— 0,584	— 1,774	1,190	1513
694	0,638	2,82	2,05	— 0,195	— 1,680	1,485	1441
701	0,760	3,0	2,19	— 0,120	— 1,652	1,532	1426,5
				III			
656	0,226	1,54	1,12	— 0,646	— 1,951	1,305	1524,4
672,5	0,359	2,2	1,62	— 0,445	— 1,689	1,345	1487
719	1,18	3,1	2,28	+ 0,072	— 1,642	1,713	1390,8
762,5	3,14	3,7	2,71	+ 0,497	— 1,556	2,063	1311,5
				K			
				I			
581	0,349	0,9	0,6	— 0,457	— 2,010	1,553	1721
600	0,621	2,0	1,45	— 0,207	— 1,839	1,632	1667
620	1,075	2,2	1,59	+ 0,031	— 1,798	1,830	1613
				II			
639	1,75	1,9	1,4	+ 0,243	— 1,854	2,097	1565
				III			
628	1,34	1,3	0,95	+ 0,128	— 2,041	2,169	1592,4
671	3,74	2,3	1,65	+ 0,573	— 1,782	2,355	1490,3
713,5	7,55	2,9	2,05	+ 0,878	— 1,688	2,566	1401,5
				Li			
				I			
926,5	0,595	2,5	1,82	— 0,225	— 1,741	1,516	1079
909	0,403	1,86	1,34	— 0,395	— 1,873	1,478	1100
				II			
876,5	0,189	1,63	1,17	— 0,723	— 1,932	1,209	1140,9
				III			
902	0,347	2,12	1,54	— 0,460	— 1,812	1,352	1108,7
852	0,100	1,52	1,08	— 1,000	— 1,967	0,967	1173,7

müßte man nur einige zeitraubende Verbesserungen der Justierung bei hoher Ofentemperatur machen, um seine Dissoziationswärme ebenso genau wie bei Natrium festzulegen. Alle D-Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

D_0, die Dissoziationswärme bei 0^0 K, wird aus diesen D-Werten mit Hilfe der Gleichung

$$D = D_0 + \frac{3}{2} R T - \frac{R h \nu_0}{k\left(e^{\frac{h\nu_0}{kT}} - 1\right)}$$

gewonnen, wo

$$R\left(\frac{3}{2} - \frac{\left(\frac{h\nu_0}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu_0}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu_0}{kT}} - 1\right)^2}\right)$$

der Unterschied in den spezifischen Wärmen (2 Atome — 1 Molekül) ist. Die so erhaltenen Werte von D_0 sind in Tabelle 3, Spalte 2, wiedergegeben.

V. D_0 aus dem absoluten Wert von $\log K_p$ mit Hilfe des Nernstschen Theorems. Die vollständige theoretische Formel* für das Dissoziationsgleichgewicht ermöglicht eine unabhängige und, mindestens für Kalium und Lithium, wahrscheinlich eine sicherere Bestimmung von D_0. Die Konstanten ω_0 (Frequenz der Schwingung der Atome im Molekül) und J (Trägheitsmoment) habe ich für Na der Arbeit von Ladenburg-Thiele**, für K der von Mecke***, für Li der von Wurm**** entnommen.

Die vollständige Gleichung

$$\log K_p = \log \frac{(p_{Na})^2}{p_{Na_2}} = \frac{-D_0}{4{,}573\,T} + \frac{3}{2}\log\left(\frac{\pi m k T}{h^2}\right) - \log\frac{8\pi^2 J}{h^2} + \log\left(1 - e^{-\frac{h c}{k}\frac{\omega_0}{T}}\right) + \log 2 + 2\log g_e \qquad (1)$$

ergibt (mit $g_e = 2$ und P in Millimeter)

$$\frac{D_0}{4{,}573\,T} = -\log\frac{P}{\varepsilon\,(1+\varepsilon)} + \frac{3}{2}\log T + \log\left(1 - e^{-\frac{1{,}43\,\omega_0}{T}}\right) + \frac{3}{2}\log M - \log(J\cdot 10^{40}) + 3{,}3414.$$

---

* Vgl. z. B. O. Stern, Ann. d. Phys. **44**, 497, 1914; W. Schottky, Phys. ZS. **22**, 1, 1921; **23**, 9, 448, 1922. Für eine wellenmechanische Ableitung siehe R. Gibson u. W. Heitler, ZS. f. Phys. **49**, 471, 1928.

** R. Ladenburg u. E. Thiele, ZS. f. phys. Chem. (B) **7**, 161, 1930.

*** R. Mecke, Handb. d. Phys. XXI, S. 493.

**** K. Wurm, ZS. f. Phys. **58**, 562, **59**, 35, 1929.

Wenn $\frac{3}{2}\log M_{\text{grams}} - \log(J \cdot 10^{40}) + 3{,}3414 = I$ und $1{,}43\,\omega_0 = C$ gesetzt wird, ergeben sich die Werte von Tabelle 2. Die so gewonnenen Werte von D_0 stehen in Tabelle 3, Spalte 4.

Tabelle 2.

Substanz	ω_0	C	J	I
K	91,5	131	184	3,4634
Na	158,5	227	180	3,1294
Li	347,7	497	41,4	2,9855

Fehlerquellen bei der D_0-Bestimmung. Die recht gute Übereinstimmung der D_0-Werte für Na nach beiden Methoden läßt vermuten, daß die Fehlergrenze etwa $\pm 0{,}25$ bis 0,50 kcal beträgt. Bei allen, insbesondere aber bei K und Li, ist die Bestimmung aus der $\log K_p - 1/T$-Kurve nicht so sicher wie die mit Hilfe des Nernstschen Theorems. Die möglichen Fehlerquellen liegen:

1. In der Bestimmung der absoluten Temperatur. Das Thermoelement wurde vor und nach dem Versuch geeicht (mit den Schmelzpunkten von Cd, Zn, Sb), daher sollte dieser Fehler höchstens 2^0 sein. Dieser Fehler wirkt in erster Näherung so auf die Kurve $\log K_p$ als Funktion von $1/T$ ein, daß der darstellende Punkt längs der richtigen Kurve verschoben wird, was den Wert der Dissoziationswärme nicht ändert. Die relativen Temperaturen sind, wenigstens in einer Versuchsreihe, bis auf etwa $\pm 0{,}5^0$ sicher.

2. Bei den Dampfdruckkurven, wie vorher diskutiert. Der dadurch bedingte Fehler in der Dissoziationswärme ist gleich dem in der Verdampfungswärme.

3. In der Zählung der Moleküle auf dem Auffänger. Von vornherein ist es nach den Langmuirschen Messungen und Theorien* höchst wahrscheinlich, daß ein Molekül an der Oberfläche des Wolframdrahtes adsorbiert, dissoziiert und in zwei Atomionen ionisiert wird. Molekülionen können wohl nicht zustande kommen, weil ihre Ionisationsenergie zu hoch sein dürfte.

Zwei Umstände weisen auf die Richtigkeit dieser Annahme hin. Erstens sind die Ströme, die von der Ionisation der Moleküle herrühren, genau bei derselben Zylinderspannung und 1400^0 K Drahttemperatur gesättigt wie die von den Atomen herrührenden Ströme: sie zeigen auch dieselbe Abhängigkeit von Zylinderspannung (1,5 bis 7,5 Volt) und von Tem-

* I. Langmuir u. K. Kingdon, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 61, 1925.

peratur zwischen etwa 1000 und 1600° K. Zweitens führt die Annahme, daß aus einem Molekül ein Molekülion oder ein Atom und ein Atomion entstehen, zu höheren Dissoziationswärmen nach der Methode des Nernstschen Theorems, da zur Dissoziationswärme das Glied 4,573 T log 2 (800 cal bei K, 1000 cal bei Na, 1300 cal bei Li) hinzukommt. Dagegen wird bei der Bestimmung von D_0 aus der Neigung der $\log K_p - 1/T$-Kurve nichts geändert: die gute Übereinstimmung der nach beiden Methoden gewonnenen Werte von D_0 würde also verloren gehen.

Immerhin würde der unter der Annahme der Bildung von Molekülionen aus dem Nernstschen Theorem berechnete Wert der Dissoziationswärme von 17,8 kcal für Na eine Neigung der $\log K_p - 1/T$-Kurve geben, die vielleicht gerade noch mit den Meßpunkten vereinbar wäre (siehe Fig. 13, Kurve *B*). Für Lithium würde die Annahme von Molekülionen den Wert $D_0 = 24{,}7 \pm 1{,}0$ statt 23,4 ergeben. Bei Kalium ist die Bildung von Molekülionen wohl ausgeschlossen, weil die zur Verfügung stehende Elektronenaffinität an der reinen Wolframoberfläche mit 4,53 Volt nur sehr wenig über der Ionisationsenergie von 4,32 Volt des Kaliumatoms selbst liegt.

VI. Die Genauigkeit der Bestimmungsmethode mit Hilfe der chemischen Konstante. Die Methode, D_0 mit Hilfe der chemischen Konstante zu bestimmen, ist die genaueste. Man kann in der Gleichung (1)

$$\log \frac{(p_{Na})^2}{p_{Na_2}} = \log \frac{p_{Na}}{\varepsilon} = \frac{-D_0}{4{,}573\,T} + f(T).$$

D_0 als Funktion von ε betrachten, und zur Vereinfachung schreiben

$$\ln \varepsilon = \frac{D_0}{1{,}986\,T} - F(T).$$

Durch Differentiation entsteht

$$\frac{1}{\varepsilon}\,\frac{\partial \varepsilon}{\partial D_0} = \frac{1}{1{,}986\,T}.$$

Angenähert ist dann $\Delta D_0 = 1{,}986\,T\left(\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon}\right)$; woraus folgt, daß eine Bestimmung von ε bis auf 50% $\left(\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} = 0{,}50\right)$ genügt, um die Dissoziationswärme von K, Na, Li auf 650, 700 und 900 cal respektiv festzulegen. Alle Punkte der Fig. 13 für Na liegen in einem Bereich, der nach dieser Methode einem D_0-Wert zwischen 16,500 und 17,000 cal entspricht. Wir setzen also D_0 (Natrium) = 16,800 ± 300 cal.

Die wahren Werte für K und Li können aber wegen der Unsicherheiten in der Verdampfungswärme vielleicht um $\pm 1{,}000$ cal von den hier gemessenen abweichen.

Ohne auf eine Diskussion der Unterschiede gegenüber den optischen Werten näher einzugehen, scheint es doch, daß die optisch gewonnenen Werte aus einer immerhin etwas unsicheren Extrapolation sich ergeben und nicht so sicher sind, wie die hier auf einem direkten Wege gemessene Dissoziationswärme.

Tabelle 3.

Substanz	D Neigung der $\log K_p - \frac{1}{T}$-Kurve	D_0 Neigung der $\log K_p - \frac{1}{T}$-Kurve	D_0 mit Hilfe der chemischen Konstante	D_0 optisch aus den Bandenspektren	D_0 andere Bestimmungen
K . . .	15 900	15 000	14 300	15 000*	14 000 Polanyi'** 12 300
Na . . .	17 500	16 500	16 800	19 600*	18 500 Ootuka****
Li . . .	24 000	22 700	23 400	39 200**	32 400 Delbruck †

Die Arbeit wurde auf Anregung von meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof. Otto Stern, dem ich für die freundliche Aufnahme in seinem Institut und sein ständiges Interesse herzlichst danke, im Institut für Physikalische Chemie, Hamburg, ausgeführt. Dem Charles A. Coffin Fellowship Committee möchte ich für mein Stipendium danken.

* Ich danke Frl. Dr. Sponer für die freundliche Mitteilung dieser Werte, die für die Landolt-Börnsteinsche Sammlung der optischen Werte gewählt werden.

** K. Wurm, ZS. f. Phys. **58**, 562, **59**, 35, 1929.

*** H. Beutler u. M. Polanyi, ZS. f. phys. Chem. (B) **1**, 30, 1929; H. Ootuka, ebenda **7**, 407, 1930.

**** H. Ootuka, ZS. f. phys. Chem. (B) **7**, 422, 1930.

† M. Delbruck, Ann. d. Phys. **5**, 36, 1930.

Über das magnetische und das elektrische Moment des Diracschen Elektrons.

Von **Tokuji Tanaka** in Sendai (Japan).

(Eingegangen am 17. März 1931.)

Es werden das magnetische und das elektrische Moment des Diracschen Elektrons durch den Gordonschen Polarisationsstrom definiert (§ 1) und auf sie ausgeübte Wirkungen des äußeren Kraftfeldes untersucht (§ 2).

Einleitung. Es kann zwar keinem Zweifel unterliegen, daß der Begriff des Elektronenspins in der Diracschen Wellengleichung enthalten ist, aber man findet ihn auf ganz implizite Weise. Somit ist es interessant zu sehen, wie diesem Begriff entsprechende Größen, z. B. das magnetische und das elektrische Moment des Elektrons, explizit dargestellt werden können, und was für Wirkungen sie im äußeren elektromagnetischen Kraftfelde erfahren. Diese Fragen sind einerseits von W. Gordon, E. Fues und H. Hellmann mit der wellenmechanischen Methode, andererseits beim feldfreien Falle von E. Schrödinger mit seinem Operatorkalkül untersucht worden*.

Es ist erstmals W. Gordon gelungen, eine allgemeine Zerlegung des Diracschen Stromes in Leitungs- und Polarisationsstrom zu geben. Sodann ist das vom Polarisationsstrom herrührende magnetische Moment des Elektrons von E. Fues und H. Hellmann abgeleitet worden. Aber der Polarisationsstrom, den die letzteren benutzt haben, ist durch eine speziellere Zerlegung des Diracschen Stromes als die Gordonsche abgeleitet worden, infolgedessen eignet sich die von ihnen gegebene Formel des magnetischen Moments nicht für relativistische allgemeine Betrachtungen. Daher werde ich im folgenden eine relativistisch geeignete Formel entwickeln, die das magnetische Moment des Elektrons als dreidimensionalen axialen Vektor darstellen soll. Zugleich wird das elektrische Moment des Elektrons, das von der zeitlichen Komponente des Gordonschen Polarisationsstromes herrührt, als dreidimensionaler polarer Vektor gegeben.

Weiter wird betrachtet werden, wie sich die beiden so bestimmten Momente im äußeren elektromagnetischen stationären Felde verhalten. Dazu will ich im nachstehenden der wellenmechanischen Methode folgen, zumal es mir schwer fällt, den Schrödingerschen Operatorkalkül auf

---

* W. Gordon, ZS. f. Phys. **50**, 630, 1928; E. Fues u. H. Hellmann, Phys. ZS. **31**, 465, 1930; E. Schrödinger, Berl. Ber. 1930, S. 418.

den Fall des äußeren Kraftfeldes anzuwenden. Schließlich werde ich die Ausdrücke der auf das Elektron ausgeübten Drehwirkungen, die schon von J. Frenkel auf Grund rein korpuskularer Vorstellungen relativistisch aufgestellt worden §, bestätigen.

§ 1. In der vorliegenden Arbeit nehmen wir die von H. Weyl benutzte Diracsche Wellengleichung §§, die lautet:

$$\left\{\sum_{\alpha=1}^{4} \Gamma_\alpha\left(\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}+\frac{e}{c}\varphi_\alpha\right)+\frac{mc}{i}\right\}\psi=0, \tag{1}$$

wo Γ_α ($\alpha=1,2,3,4$) die von der Wahl irgendwelcher spezieller Formen unabhängigen Diracschen Matrizen und φ_1, φ_2, φ_3 drei Komponenten des Vektorpotentials, $-i\varphi_4=\varphi$ das skalare Potential bedeuten. Setzt man

$$\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}+\frac{e}{c}\varphi_\alpha=P_\alpha, \tag{2}$$

so lautet die Gleichung (1):

$$\left\{\sum_{\alpha=1}^{4}\Gamma_\alpha P_\alpha+\frac{mc}{i}\right\}\psi=0. \tag{1'}$$

Da die Operatoren (2) nichtkommutativ sind, erhält man

$$P_\alpha P_\beta - P_\beta P_\alpha=\frac{he}{ic}f_{\alpha\beta}, \tag{3}$$

wo $f_{\alpha\beta}$ den schiefsymmetrischen Tensor der elektromagnetischen Feldstärke bedeutet.

Die transponierte Wellengleichung zu (1') lautet:

$$\left\{\sum_{\alpha}\tilde{\Gamma}_\alpha\tilde{P}_\alpha+\frac{mc}{i}\right\}\psi^\dagger=0, \tag{1''}$$

wo

$$\tilde{P}_\alpha=-\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}+\frac{e}{c}\varphi_\alpha. \tag{2'}$$

Die Beziehung zwischen ψ und $\psi^\dagger$ lautet §§§:

$$\psi^\dagger=\tilde{\Gamma}_4\psi^*, \tag{4}$$

wo ψ^* die zu ψ komplex konjugierte Größe ist.

Die Komponenten des Diracschen Viererstromes sind bekanntlich

$$J_\alpha=-iec\,\tilde{\psi}^\dagger\Gamma_\alpha\psi=-ec\,\tilde{\psi}^*s_\alpha\psi \quad (\alpha=1,2,3,4), \tag{5}$$

---

§ J. Frenkel, ZS. f. Phys. **37**, 243, 1926.

§§ Vgl. H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, Leipzig 1928, S. 172.

§§§ Vgl. H. Tetrode, ZS. f. Phys. **49**, 858, 1928.

wo $$s_\alpha = i\Gamma_4\Gamma_\alpha. \tag{6}$$

Die Zerlegung dieses Stromes in zwei Teile, deren einer als Leitungsstrom, der andere als Polarisationsstrom betrachtet werden kann, ist von W. Gordon folgendermaßen gegeben worden§:

$$J_\alpha = \frac{-e}{2m}(\tilde{\psi}^\dagger P_\alpha \psi + \tilde{\psi}\tilde{P}_\alpha \psi^\dagger) + \frac{eh}{2m}\sum_\beta{}' \frac{\partial}{\partial x_\beta}(\tilde{\psi}^\dagger \mu_{\alpha\beta}\psi), \tag{7}$$

wo $\sum_\beta{}'$ die Summe für alle β bezeichnet, welche von α verschieden sind und

$$\mu_{\alpha\beta} = i\Gamma_\alpha\Gamma_\beta \quad (\alpha \neq \beta) \tag{6'}$$

ist. Der erste Teil [in (7)] entspricht dem Schrödingerschen Strome, der nichts anderes als der von der Translationsbewegung des Elektrons herrührende Anteil ist. Der zweite Teil, der von W. Gordon als Polarisationsstrom bezeichnet worden ist, kann als vom Elektronenspin herrührender Stromanteil betrachtet werden.

Wir wollen die Gleichung (7) nach einer von der Gordonschen etwas verschiedenen Methode ableiten.

Multiplizieren wir die Gleichung (1') (wobei Summation nach β statt α) mit $\tilde{\psi}^* s_\alpha$, so kommt

$$\tilde{\psi}^* s_\alpha\Big(\sum_{k=1}^{3}\Gamma_k P_k + \Gamma_4 P_4\Big)\psi = imc\,\tilde{\psi}^* s_\alpha \psi. \tag{8}$$

Die konjugierte Gleichung dazu lautet:

$$\tilde{\psi}\tilde{s}_\alpha\Big(\sum_{k=1}^{3}\tilde{\Gamma}_k\tilde{P}_k - \tilde{\Gamma}_4\tilde{P}_4\Big)\psi^* = -imc\,\tilde{\psi}\tilde{s}_\alpha\psi^*. \tag{8'}$$

Subtraktion von (8) und (8') liefert

$$\tilde{\psi}^*\Gamma_4 P_\alpha\psi + \tilde{\psi}\tilde{P}_\alpha\tilde{\Gamma}_4\psi^* - \sum_\beta{}' h\frac{\partial}{\partial x_\beta}(\tilde{\psi}^*\Gamma_4\mu_{\alpha\beta}\psi) = 2mc\,\tilde{\psi}^* s_\alpha\psi.$$

Multipliziert man mit $-e/2m$, so folgt daraus wegen (4) die gesuchte Gleichung (7).

Addition von (8) und (8') liefert

$$h\frac{\partial}{\partial x_\alpha}(\tilde{\psi}^\dagger\psi) + \sum_\beta{}'\{\tilde{\psi}^\dagger\mu_{\alpha\beta}P_\beta\psi + \tilde{\psi}\tilde{\mu}_{\alpha\beta}\tilde{P}_\beta\psi^\dagger\} = 0 \quad (\alpha = 1,2,3,4). \tag{9}$$

Diese Gleichungen entsprechen den Relationen, die von J. Frenkel in seiner Arbeit§§ angenommen worden sind, nämlich

$$\sum_\beta \dot{x}_\beta m_{\alpha\beta} = 0.$$

§ W. Gordon, l. c.
§§ J. Frenkel, l. c.

Bildet man die über den ganzen Raum erstreckten Integrale von (9) in einem abgeschlossenen System, worin alle Oberflächenintegrale im Unendlichen verschwinden sollen, so erhält man in der Tat die der Frenkelschen entsprechenden Relationen.

Im Anschluß an E. Fues und H. Hellmann* betrachten wir das magnetische Moment des Elektrons, das von den räumlichen Komponenten des Polarisationsstromes herrührt.

Die Komponenten dieses Moments erhalten wir aus (7) nach der klassischen Elektrodynamik:

$$\mathfrak{M}_1 = \frac{eh}{2m}\frac{1}{2c}\int\left\{x_2 \sum_\beta{}' \frac{\partial}{\partial x_\beta}(\bar{\psi}^\dagger \mu_{3\beta}\psi) - x_3 \sum_\beta{}' \frac{\partial}{\partial x_\beta}(\bar{\psi}^\dagger \mu_{2\beta}\psi)\right\} dV, \quad (10)$$

wo die Integrale über den ganzen Raum zu erstrecken sind. Nehmen wir ein abgeschlossenes System an, so verschwinden alle Oberflächenintegrale, wenn sich die Oberfläche im Unendlichen befindet. In solchem Falle erhält man durch partielle Integration von (10)

$$\mathfrak{M}_1 = \frac{eh}{2mc}\int \bar{\psi}^\dagger \mu_{23}\psi\, dV + \frac{eh}{4mc}\frac{1}{ci}\frac{\partial}{\partial t}\left\{\int (x_2 \bar{\psi}^\dagger \mu_{34}\psi - x_3 \bar{\psi}^\dagger \mu_{24}\psi)\, dV\right\}.$$

Wenn man den stationären Zustand annimmt, wobei das letzte Glied verschwindet, so erhält man

$$\mathfrak{M}_1 = \frac{eh}{2mc}\int \bar{\psi}^\dagger \mu_{23}\psi\, dV. \quad (10')$$

Analoges gilt für $\mathfrak{M}_2$ und $\mathfrak{M}_3$.

Wir bezeichnen die magnetische Momentdichte aus (10′) mit

$$\mathfrak{m}_1 = \frac{eh}{2mc}\bar{\psi}^\dagger \mu_{23}\psi \quad \text{usw.} \quad (11)$$

Wir betrachten zunächst das elektrische Moment des Elektrons, das von der zeitlichen Komponente des Polarisationsstromes herrührt. Nach der Elektrodynamik erhalten wir die Komponenten dieses elektrischen Moments aus (7):

$$\mathfrak{P}_k = \frac{-eh}{2mc}\int x_k \sum_{l=1}^{3}\frac{\partial}{\partial x_l}(\bar{\psi}^\dagger i\mu_{4l}\psi)\, dV. \quad (12)$$

Unter der oben angenommenen Grenzbedingung erhält man durch partielle Integration von (12)

$$\mathfrak{P}_k = \frac{eh}{2mc}\int \bar{\psi}^\dagger i\mu_{4k}\psi\, dV \qquad (k = 1, 2, 3). \quad (12')$$

* E. Fues u. H. Hellmann, l. c.

Wir bezeichnen die elektrische Momentdichte aus (12′) mit

$$\mathfrak{p}_k = \frac{eh}{2mc} \tilde{\psi}^\dagger i \mu_{4k} \psi \qquad (k = 1, 2, 3). \tag{13}$$

Die magnetische Momentdichte $\mathfrak{m}$ bildet zusammen mit der elektrischen Momentdichte $\mathfrak{p}$ einen vierdimensionalen Sechservektor, aber $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{P}$ lassen sich nicht in einen solchen Sechservektor zusammenfassen. Es ist klar, daß $\mathfrak{M}$ einen dreidimensionalen axialen Vektor und $\mathfrak{P}$ einen dreidimensionalen polaren Vektor bedeutet.

Im folgenden nehmen wir den stationären Zustand an, in dem sich das äußere Kraftfeld nicht mit der Zeit ändert. Unter dieser Bedingung können wir die Diracsche Wellengleichung folgendermaßen schreiben:

$$(E + e\varphi)\,\psi = \left\{ \sum_{k=1}^{3} c s_k P_k + \Gamma_4 m c^2 \right\} \psi, \tag{14}$$

wo E die Gesamtenergie des Elektrons bedeutet. Die konjugierte Gleichung dazu ist gleich der transponierten; daraus folgt

$$(E + e\varphi)\,\psi^* = \left\{ \sum_{k=1}^{3} c \tilde{s}_k \tilde{P}_k + \tilde{\Gamma}_4 m c^2 \right\} \psi^*. \tag{14′}$$

Bilden wir in diesem stationären Falle das über den ganzen Raum erstreckte Integral von der zeitlichen Komponente des Viererstromes (7), so kommt

$$\int \tilde{\psi}^\dagger \Gamma_4 \psi \, dV = \int \tilde{\psi}^* \psi \, dV = \int \tilde{\psi}^\dagger \psi \frac{E + e\varphi}{mc^2} \, dV, \tag{15}$$

wenn man annimmt, daß Oberflächenintegrale verschwinden. $-e\,(\tilde{\psi}^\dagger \psi)$ hat eine relativistische invariante Eigenschaft; wir können es als Ruhe-Ladungsdichte bezeichnen, dann bedeuten

$$dV_0 = \frac{E + e\varphi}{mc^2} \, dV \tag{16}$$

die Ruhe-Volumenelemente.

Im Anschluß an diese Betrachtung wollen wir fragen: was für eine Bedeutung eine andere Invariante hat? Sie lautet:

$$\tilde{\psi}^\dagger i \Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_3 \Gamma_4 \psi = -\tilde{\psi}^* i \Gamma_1 \Gamma_3 \Gamma_3 \psi \tag{17}$$

$$= -\tilde{\psi} i \tilde{\Gamma}_3 \tilde{\Gamma}_2 \tilde{\Gamma}_1 \psi^*. \tag{17′}$$

Ersetzen wir ψ in (17) durch den *Ausdruck* aus (14) und ψ^* in (17′) durch den *Ausdruck* aus (14′) und addieren die so erhaltenen beiden *Ausdrücke*, so ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} &\frac{E+e\varphi}{mc^2}\, e\,\tilde{\psi}^\dagger i\,\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_3\Gamma_4\,\psi \\ &= \frac{eh}{2mc}\left\{\frac{\partial}{\partial x_1}(\tilde{\psi}^\dagger\mu_{23}\psi)+\frac{\partial}{\partial x_2}(\tilde{\psi}^\dagger\mu_{31}\psi)+\frac{\partial}{\partial x_3}(\tilde{\psi}^\dagger\mu_{12}\psi)\right\} \\ &= \operatorname{div}\mathfrak{m}. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Dieser *Ausdruck* hat die Bedeutung der Dichte des freien Magnetismus; darum läßt sich die betrachtete invariante Größe, multipliziert mit e, als Ruhedichte des freien Magnetismus darstellen. Analog dem elektrischen Moment können wir den Ausdruck des magnetischen Moments folgendermaßen bilden:

$$\mathfrak{M} = \int \mathfrak{r}\operatorname{div}\mathfrak{m}\,dV = \int \mathfrak{m}\,dV, \tag{10′′}$$

wo $\mathfrak{r}$ einen Strahlvektor bedeutet.

§ 2. Wir wollen hier betrachten, wie sich die im vorigen Paragraphen definierten beiden Momente im äußeren elektromagnetischen Kraftfelde verhalten. Dazu nehmen wir zuerst die wellenmechanische Bewegungsgleichung in einer von der gewöhnlichen etwas verschiedenen Form. Die gewöhnliche Bewegungsgleichung lautet bekanntlich:

$$\frac{h}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t}+H\psi=0 \tag{19}$$

mit

$$H=\sum_{k=1}^{3} c\,s_k P_k - e\varphi + \Gamma_4 mc^2. \tag{20}$$

Daraus folgt die Operatorgleichung für einen beliebigen Operator A:

$$\frac{h}{i}\frac{dA}{dt}=\frac{h}{i}\frac{\partial A}{\partial t}+HA-AH. \tag{21}$$

Nun führe ich in die Diracsche Wellengleichung eine neue Variable als bloßen Parameter folgenderweise ein:

$$\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial x_0}\psi=\frac{mc}{i}\psi, \tag{22}$$

worin x_0 diesen Parameter, der eine reine imaginäre Größe ist, bedeutet. Durch Integration von (22) erhält man

$$\psi = e^{\frac{mc}{h}x_0}\psi'.$$

ψ_i' $(i = 1, 2, 3, 4)$ sind Funktionen der raumzeitlichen Koordinaten und mit den bisherigen Wellenfunktionen ψ_i identisch. Somit können wir die Diracsche Wellengleichung folgendermaßen schreiben:

$$\left\{\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial x_0} + \sum_{a=1}^{4} \Gamma_a P_a\right\} \psi = 0. \tag{1'''}$$

Setzt man $x_0 = ic\tau$, wo τ die kanonische konjugierte Größe zu der Ruheenergie des Elektrons (d. h. mc^2) bedeutet, so erhält man die (19) entsprechende Bewegungsgleichung:

$$\left(\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial \tau} + H_0\right)\psi = 0 \tag{19'}$$

mit

$$H_0 = \sum_{a=1}^{4} c i \Gamma_a P_a, \tag{20'}$$

das (in der Viererdimension) die invariante Hamiltonsche Funktion bedeutet. Daraus folgt die Operatorgleichung für einen beliebigen Operator A:

$$\frac{h}{i}\frac{dA}{d\tau} = H_0 A - A H_0, \tag{21'}$$

wenn wir annehmen, daß der Operator A im allgemeinen explizit von τ unabhängig ist.

Die Operatorgleichung (21') steht in einer engen Beziehung zu der Gleichung (21), nämlich

$$\tilde{\psi}^{\dagger}(H_0 A - A H_0)\psi = \tilde{\psi}^{*}\left(\frac{h}{i}\frac{\partial A}{\partial t} + HA - AH\right)\psi. \tag{23}$$

Diese Beziehung wird folgendermaßen bewiesen. Aus (21) erhält man

$$\tilde{\psi}^{*}\frac{h}{i}\frac{dA}{dt}\psi = \tilde{\psi}^{*} ic\left\{\sum_{k=1}^{3}(\Gamma_4\Gamma_k P_k) A - A\sum_{k=1}^{3}(\Gamma_4\Gamma_k P_k) + \frac{h}{i}\frac{\partial A}{\partial x_4} + \frac{e}{c}(\varphi_4 A - A\varphi_4)\right\}\psi + mc^2\tilde{\psi}^{*}(\Gamma_4 A - A\Gamma_4)\psi. \tag{24}$$

Setzt man für ψ im letzten Gliede den Ausdruck aus (1') ein, so erhält man

$$\tilde{\psi}^{*}\frac{h}{i}\frac{dA}{dt}\psi = \tilde{\psi}^{*}\Gamma_4 ic\left\{\sum_{k=1}^{3}(\Gamma_k P_k) A - \Gamma_4 A \Gamma_4\sum_{k=1}^{3}(\Gamma_k P_k) + \Gamma_4\frac{h}{i}\frac{\partial A}{\partial x_4} + \frac{e}{c}\Gamma_4(\varphi_4 A - A\varphi_4)\right\}\psi - \tilde{\psi}^{*}\Gamma_4 ic\left\{A\sum_{k=1}^{3}(\Gamma_k P_k) - \Gamma_4 A\Gamma_4\sum_{k=1}^{3}(\Gamma_k P_k) - (\Gamma_4 A - A\Gamma_4)P_4\right\}\psi.$$

Daraus folgt nach der Beziehung (4)

$$\tilde{\psi}^* \frac{h}{i} \frac{dA}{dt} \psi = \tilde{\psi}^\dagger i c \left\{ \sum_{\alpha=1}^{4} (\Gamma_\alpha P_\alpha) A - A \sum_{\alpha=1}^{4} (\Gamma_\alpha P_\alpha) \right\} \psi = \tilde{\psi}^\dagger (H_0 A - A H_0) \psi.$$

Somit hat man bewiesen, daß die Beziehung (23) richtig ist.

Es ist sehr bequem, zu folgendem Zwecke die Operatorgleichung (21′) an Stelle von (21) zu benutzen, denn jene hat wegen der raumzeitlichen Symmetrie eine relativistisch geeignete Form.

Wenn wir die Operatorgleichung (21′) auf etwas, z. B. P_α, anwenden, so ergeben sich nach ganz symmetrischen Rechnungen für vier Komponenten

$$\frac{dP_\alpha}{d\tau} = -ie \sum_\beta{}' \Gamma_\beta f_{\alpha\beta} \qquad (\alpha = 1, 2, 3, 4). \tag{25}$$

Daraus folgen sofort nach der Beziehung (23)

$$\frac{dP_\alpha}{dt} = -e \sum_\beta{}' s_\beta f_{\alpha\beta} \qquad (\alpha = 1, 2, 3, 4). \tag{25′}$$

Diese letzten Gleichungen sind erst von V. Fock nach der gewöhnlichen Operatorgleichung (21) abgeleitet worden §.

Bilden wir aus diesen Gleichungen (25′) die Erwartungsgröße von dP_α/dt, so erhalten wir

$$\overline{\frac{dP_\alpha}{dt}} = -e \int \sum_\beta{}' f_{\alpha\beta} (\tilde{\psi}^* s_\beta \psi)\, dV, \tag{26}$$

wo die Integration über den ganzen Raum zu erstrecken ist. Setzen wir für $(\tilde{\psi}^* s_\beta \psi)$ den Ausdruck aus (7) ein, so kommt

$$\begin{aligned} \overline{\frac{dP_\alpha}{dt}} = {} & \frac{-e}{2mc} \int \sum_\beta{}' f_{\alpha\beta} (\tilde{\psi}^\dagger P_\beta \psi + \tilde{\psi} \tilde{P}_\beta \psi^\dagger)\, dV \\ & + \frac{eh}{2mc} \int \sum_\beta{}' \sum_\gamma{}' f_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial x_\gamma} (\tilde{\psi}^\dagger \mu_{\beta\gamma} \psi)\, dV. \end{aligned} \tag{26′}$$

Formen wir das zweite Integral durch partielle Integration und kurze Rechnungen um, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \overline{\frac{dP_\alpha}{dt}} = {} & \frac{-e}{mc^2} \int i f_{\alpha 4} (E + e\varphi)\, \tilde{\psi}^\dagger \psi\, dV \\ & + \frac{-e}{mc} \frac{1}{2} \int \sum_{k=1}^{3}{}' f_{\alpha k} (\tilde{\psi}^\dagger P_k \psi + \tilde{\psi} \tilde{P}_k \psi^\dagger)\, dV \\ & + \frac{eh}{2mc} \int \sum_{\beta,\gamma}{}'' \frac{\partial f_{\beta\gamma}}{\partial x_\alpha} (\tilde{\psi}^\dagger \mu_{\beta\gamma} \psi)\, dV, \end{aligned} \tag{26″}$$

§ V. Fock, ZS. f. Phys. **55**, 127, 1929.

wenn wir die schon früher angenommenen Grenz- und stationären Bedingungen berücksichtigen; hier ist $\sum''_{\beta,\gamma}$ als die einmalige Summe über β, γ bezeichnet, und wegen der symmetrischen Form sind einige verschwindende Faktoren $\left(\text{d. h. } \frac{\partial f_{\beta\gamma}}{\partial x_4}\right)$ unter der Summe $\sum''_{\beta,\gamma}$ hinzugefügt. Setzen wir

$$\left.\begin{aligned} & i f_{i4} = \mathfrak{E}_i, \quad f_{ik} = \mathfrak{H}_{ik}, \\ & -e\frac{E+e\varphi}{mc^2}\,\tilde{\psi}^\dagger\psi = \varrho \quad [\text{vgl. (15)}], \\ & \frac{-e}{2m}\left(\tilde{\psi}^\dagger P_k \psi + \tilde{\psi}\tilde{P}_k\psi^\dagger\right) = \varrho\,\mathfrak{v}_k \end{aligned}\right\} \quad (i,k = 1,2,3), \qquad (27)$$

und für $\frac{eh}{2mc}\,\tilde{\psi}^\dagger\mu_{\beta\gamma}\psi$ die Bezeichnungen von (11) und (13) ein, so folgen für $\alpha = 1, 2, 3, 4$

$$\left.\overline{\frac{dP_i}{dt}} = \int \varrho\mathfrak{E}_i\,dV + \frac{i}{c}\int \varrho[\mathfrak{v}\,\mathfrak{H}]_i\,dV + \int\left\{\left(\frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial x_i}\,\mathfrak{m}\right) + \left(\frac{\partial\mathfrak{E}}{\partial x_i}\,\mathfrak{p}\right)\right\}dV \right\} \quad (i = 1,2,3) \qquad (28)$$

und

$$c\,\overline{\frac{dP}{dt}} = \int \varrho\,(\mathfrak{v}\,\mathfrak{E})\,dV, \qquad (28')$$

wo

$$P = -iP_4.$$

Diese Formeln stehen im guten Einklang mit der klassischen Elektrodynamik.

Außer der schon betrachteten Translationsbewegung des Diracschen Elektrons wollen wir untersuchen, was für Drehwirkungen das Elektron im äußeren elektromagnetischen Kraftfelde erfährt. Bilden wir für diesen Zweck die Ableitungen von dem magnetischen Moment $\mathfrak{M}$ und dem elektrischen Moment $\mathfrak{P}$ des Elektrons nach τ, so erhalten wir aus (10′), (12′) und (21′)

$$\frac{h}{i}\,\frac{d\mathfrak{M}_1}{d\tau} = \frac{eh}{2mc}\int \tilde{\psi}^\dagger(H_0\mu_{23} - \mu_{23}H_0)\,\psi\,dV \quad \text{usw.} \qquad (29)$$

und

$$\frac{h}{i}\,\frac{d\mathfrak{P}_k}{d\tau} = \frac{eh}{2mc}\,i\int \tilde{\psi}^\dagger(H_0\mu_{4k} - \mu_{4k}H_0)\,\psi\,dV \qquad (k = 1,2,3). \qquad (29')$$

Wir führen die von den Integranden von (29) und (29′) zusammengefaßten Ausdrücke

$$\tilde{\psi}^\dagger(H_0\mu_{\alpha\beta} - \mu_{\alpha\beta}H_0)\,\psi \qquad (\alpha,\beta = 1,2,3,4,\ \alpha \neq \beta)$$

ein. Ersetzt man H_0 durch den Ausdruck (20′), so erhält man

$$c i \bar{\psi}^\dagger \left\{ \sum_\gamma (\Gamma_\gamma P_\gamma) \mu_{\alpha\beta} - \mu_{\alpha\beta} \sum_\gamma (\Gamma_\gamma P_\gamma) \right\} \psi. \tag{30}$$

Wir führen folgenden Ausdruck als dazu transponierten ein:

$$c i \bar{\psi} \left\{ \bar{\mu}_{\alpha\beta} \sum_\gamma (\bar{\Gamma}_\gamma \bar{P}_\gamma) - \sum_\gamma (\bar{\Gamma}_\gamma \bar{P}_\gamma) \bar{\mu}_{\alpha\beta} \right\} \psi^\dagger. \tag{30′}$$

Wenn wir ein abgeschlossenes und stationäres System annehmen, sind dieser Ausdruck (30′) und jener dergleichen (30) gleich bis auf belanglose Größen, die durch partielle Integration verschwinden sollen. Setzen wir für ψ von (30) den Ausdruck aus (1′) und für $\psi^\dagger$ von (30′) den Ausdruck aus (1″) ein, so erhalten wir aus (30)

$$\frac{1}{m} \bar{\psi}^\dagger \sum_\gamma \sum_\delta (\Gamma_\gamma \mu_{\alpha\beta} \Gamma_\delta - \mu_{\alpha\beta} \Gamma_\gamma \Gamma_\delta) P_\gamma P_\delta \psi \tag{31}$$

und aus (30′)

$$\frac{1}{m} \bar{\psi} \sum_\gamma \sum_\delta (\bar{\mu}_{\alpha\beta} \bar{\Gamma}_\gamma \bar{\Gamma}_\delta - \bar{\Gamma}_\gamma \bar{\mu}_{\alpha\beta} \bar{\Gamma}_\delta) \bar{P}_\gamma \bar{P}_\delta \psi^\dagger. \tag{31′}$$

Formen wir unter der oberen Beschränkung den Ausdruck (31′) um (Vertauschung von γ mit δ!), so folgt

$$\frac{1}{m} \bar{\psi}^\dagger \sum_\gamma \sum_\delta (\Gamma_\gamma \Gamma_\delta \mu_{\alpha\beta} - \Gamma_\gamma \mu_{\alpha\beta} \Gamma_\delta) P_\gamma P_\delta \psi. \tag{31″}$$

Wenn wir (31) und (31″) addieren und durch 2 dividieren, so können die Integranden von (29) und (29′) bis auf belanglose Größen folgendermaßen geschrieben werden:

$$\frac{1}{2m} \bar{\psi}^\dagger \sum_\gamma \sum_\delta (\Gamma_\gamma \Gamma_\delta \mu_{\alpha\beta} - \mu_{\alpha\beta} \Gamma_\gamma \Gamma_\delta) P_\gamma P_\delta \psi. \tag{32}$$

Daraus folgt nach (3)

$$\frac{h}{i} \frac{e}{4mc} \bar{\psi}^\dagger \sum_\gamma \sum_\delta (\Gamma_\gamma \Gamma_\delta \mu_{\alpha\beta} - \mu_{\alpha\beta} \Gamma_\gamma \Gamma_\delta) f_{\gamma\delta} \psi. \tag{32′}$$

Wir erhalten also

$$\frac{d\mathfrak{M}_1}{d\tau} = \frac{e}{4mc} \frac{eh}{2mc} \int \sum_\gamma \sum_\delta \bar{\psi}^\dagger (\Gamma_\gamma \Gamma_\delta \mu_{23} - \mu_{23} \Gamma_\gamma \Gamma_\delta) f_{\gamma\delta} \psi \, dV \text{ usw.} \tag{33}$$

und

$$\frac{d\mathfrak{P}_k}{d\tau} = \frac{e}{4mc} \frac{eh}{2mc} \int \sum_\gamma \sum_\delta \bar{\psi}^\dagger (\Gamma_\gamma \Gamma_\delta i \mu_{4k} - i \mu_{4k} \Gamma_\gamma \Gamma_\delta) f_{\gamma\delta} \psi \, dV \Big\} \quad (k = 1, 2, 3). \tag{33′}$$

Aus diesen Gleichungen können wir folgende Formeln leicht finden, nämlich

$$\frac{d\mathfrak{M}}{d\tau} = -\frac{e}{mc}\int \{[\mathfrak{m}\,\mathfrak{H}] + [\mathfrak{p}\,\mathfrak{E}]\}\,dV \tag{34}$$

und

$$\frac{d\mathfrak{P}}{d\tau} = -\frac{e}{mc}\int \{[\mathfrak{p}\,\mathfrak{H}] - [\mathfrak{m}\,\mathfrak{E}]\}\,dV. \tag{34'}$$

Diese Formeln stehen bis auf ihre *statistische* Bedeutung im Einklang mit den Gleichungen, welche schon von J. Frenkel auf Grund rein korpuskularer Vorstellungen relativistisch gegeben worden sind §.

Zuletzt zeigen wir, daß der Ausdruck (34) die auf das Elektron ausgeübten Drehwirkungen charakterisiert. Jetzt beschreiben wir das mechanische Impulsmoment des Elektronenspins wie gewöhnlich durch Operatoren

$$\frac{1}{2}\frac{h}{i}\Gamma_i\Gamma_k \qquad (i,k = 1,2,3,\ i \neq k) \tag{35}$$

und bezeichnen seine Dichte mit

$$\mathfrak{s}_{ik} = \frac{1}{2}\frac{h}{i}\,\tilde{\psi}^*\Gamma_i\Gamma_k\psi = -\frac{h}{2}\,\tilde{\psi}^*\mu_{ik}\psi. \tag{36}$$

Dann erhalten wir seine Erwartungsgrößen:

$$\mathfrak{S}_{ik} = -\frac{h}{2}\int \tilde{\psi}^*\mu_{ik}\psi\,dV. \tag{37}$$

Bilden wir ihre Ableitung nach der Zeit, so folgt aus (21)

$$\frac{h}{i}\frac{d\mathfrak{S}_{ik}}{dt} = -\frac{h}{2}\int \tilde{\psi}^*(H\mu_{ik} - \mu_{ik}H)\psi\,dV. \tag{38}$$

Nach (23) stimmt der Integrand mit

$$\tilde{\psi}^\dagger(H_0\mu_{ik} - \mu_{ik}H_0)\psi$$

überein. Daher erhält man aus (29) und (34)

$$\frac{d\mathfrak{S}}{dt} = -\frac{mc}{e}\frac{d\mathfrak{M}}{d\tau} = \int \{[\mathfrak{m}\,\mathfrak{H}] + [\mathfrak{p}\,\mathfrak{E}]\}\,dV. \tag{39}$$

Die rechte Seite dieser Gleichung stellt in der Tat das auf das Elektron ausgeübte Drehkraftmoment dar.

Wenn man ferner die der Gleichung (39) entsprechende Formel aus (29') bildet, so erhält man sofort

$$-\frac{1}{2ce}\frac{h}{i}\frac{d\mathfrak{J}}{dt} = -\frac{mc}{e}\frac{d\mathfrak{P}}{d\tau} = \int \{[\mathfrak{p}\,\mathfrak{H}] - [\mathfrak{m}\,\mathfrak{E}]\}\,dV, \tag{39'}$$

§ J. Frenkel, l. c.

wobei die Komponenten vom Vektor $\mathfrak{I}$ mit den Erwartungsgrößen der räumlichen Komponenten des Viererstromes identisch sind. Der Wert von $d\mathfrak{I}_l/dt$ ist reell, da der Ausdruck

$$-ce\frac{i}{h}\,\bar{\psi}^*\,(H s_i - s_i H)\,\psi$$

eine Hermitesche Form hat. Daraus schließt man nach (39′)

$$\frac{d\mathfrak{P}}{d\tau} = 0. \tag{40}$$

Somit erscheint keine Wirkung des äußeren Kraftfeldes, die der rein relativistisch vorkommende Ausdruck (34′) charakterisieren sollte.

Wir wollen noch den direkten Nachweis für die Gleichung (40) hinzufügen. Wenn man den Integrand von (29′) nach dem Ausdruck (20′) umformt, so kommt

$$\bar{\psi}^{\dagger}\,(H_0\mu_{4k} - \mu_{4k}H_0)\,\psi = 2c\,\bar{\psi}^*\,P_k\,\psi + 2ic\,\bar{\psi}^*\,\mu_{4k}\,P_4\,\psi. \tag{41}$$

Der reelle Teil dieses Ausdruckes lautet:

$$c\,\bar{\psi}^*\,P_k\,\psi + c\,\bar{\psi}\,\bar{P}_k\,\psi^* + ic\,\bar{\psi}^*\,\mu_{4k}\,P_4\,\psi + ic\,\bar{\psi}\,\bar{\mu}_{4k}\,\bar{P}_4\,\psi^*. \tag{41′}$$

Andererseits multipliziert man die Gleichung (1′) mit $\bar{\psi}^*\,\Gamma_k$ und nimmt den reellen Teil des so erhaltenen Ausdrucks. Also findet man nach kurzen Rechnungen

$$\bar{\psi}^*\,P_k\,\psi + \bar{\psi}\,\bar{P}_k\,\psi^* + i\,\bar{\psi}^*\,\mu_{4k}\,P_4\,\psi + i\,\bar{\psi}\,\bar{\mu}_{4k}\,\bar{P}_4\,\psi^*$$
$$= \sum_{l=1}^{3}{}'\,h\frac{\partial}{\partial x_l}\,(\bar{\psi}^*\,\mu_{kl}\,\psi). \tag{42}$$

Das über den ganzen Raum erstreckte Integral des Ausdrucks (41′) läßt sich nach dieser letzten Beziehung auf Oberflächenintegrale im Unendlichen zurückführen, die wenigstens beim abgeschlossenen System verschwinden sollen. Somit ist der gesuchte Nachweis geführt.

Herrn Prof. Dr. M. Yamada und Herrn Dr. K. Hattori vom Physikalischen Institut der Tôhoku-Universität in Sendai möchte ich für ihre ständigen Förderungen, die mir die vorliegende Arbeit ermöglichten, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Sendai, 20. Februar 1931.

Über den Verlauf der Magnetisierungskurve in starken Feldern.

Von N. S. Akulov in Moskau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. April 1931.)

Die Suszeptibilität ferromagnetischer Materialien bei hohen Feldstärken läßt sich in der Form $\chi = \frac{dJ}{dH} = a_1 + \frac{a_2}{H^3}$ darstellen. Der erste Summand ist eine Folge der Zunahme des absoluten Betrags von J mit wachsendem H in den Einkristallen, aus denen das Ferromagnetikum aufgebaut ist. Er berechnet sich aus der Heisenbergschen Theorie. Der zweite Summand erklärt sich durch die Tendenz des Magnetisierungsvektors im Einkristall, sich bei wachsendem H immer mehr in die Feldrichtung einzustellen. — Die Konstante N des molekularen Feldes NJ soll nach Weiss unabhängig von der Temperatur sein, nach Heisenberg von ihr abhängen. Die Beobachtungen ergeben Temperaturabhängigkeit in Übereinstimmung mit Heisenberg. Ebenso berechnet sich die Wärmeabsorption beim Durchgang durch den Curiepunkt nach der Heisenbergschen Theorie quantitativ richtig.

Die Suszeptibilität vielkristallinischer pseudoisotroper Ferromagnetika in starken Feldern setzt sich additiv aus zwei Teilen zusammen; erstens χ_d, die durch die Winkelverminderung zwischen der Feldrichtung und den Magnetisierungsvektoren in den Einkristallen, aus denen der betrachtete Vielkristall aufgebaut ist, und zweitens χ_a, die durch die Änderung des Absolutwertes des Magnetisierungsvektors verursacht ist. χ_d wird bei Benutzung des Anisotropiegesetzes und χ_a mit Hilfe der Theorie von Heisenberg ausgewertet. Beide Teile, χ_d und χ_a, können experimentell bestimmt werden. Ist χ_d bekannt, so kann man dann die Anisotropiekonstante K des Einkristalls, der den Baustein des Vielkristalls bildet, auswerten. Unter Benutzung von χ_a kann man die Hauptergebnisse der Quantentheorie des Ferromagnetismus, insbesondere die Temperaturabhängigkeit des Weisschen Faktors N, nachprüfen. Für Temperaturen, die zwar niedriger als der Curiepunkt sind, aber nicht sehr von ihm abweichen, ergibt die Theorie von Heisenberg befriedigende Übereinstimmung mit der Erfahrung.

§ 1. Einleitung. Bei hohen Feldstärken sind die ferromagnetischen Substanzen bekanntlich „paramagnetisch", d. h. bei Veränderung des äußeren Feldes um ΔH bei konstanter Temperatur T ändert sich auch die Magnetisierung J um eine Größe ΔJ, so daß $\chi = \lim \left(\frac{\Delta J}{\Delta H}\right)_{\Delta H \to 0}$ positiv und im allgemeinen von derselben Größenordnung wie bei sämt-

lichen Paramagnetika wird. Allerdings nimmt χ mit immer weiter wachsenden Feldern ab und nähert sich für $H \to \infty$ der Null.

Außerdem besteht noch ein anderer wichtiger Unterschied. Bei gewöhnlichen Paramagnetika, z. B. bei Pt, Pd, nimmt die Suszeptibilität mit wachsender Temperatur gemäß dem Curiegesetz $\chi T = \text{const}$ ab; bei Alkalien ist χ von T unabhängig (in Übereinstimmung mit der Paulischen Theorie). Anders bei ferromagnetischen Substanzen unterhalb des Curiepunktes: Hier wächst χ mit der Temperatur, erreicht ungefähr im Curiepunkt ein Maximum und nimmt erst oberhalb dieser Temperatur gemäß dem Weissschen Gesetz $\chi (T - \Theta) = \text{const}$ ab. In dieser Mitteilung wollen wir den Verlauf von χ unterhalb des Curiepunktes in Abhängigkeit von der Feldstärke und von der Temperatur betrachten. Dabei ergibt sich die Möglichkeit, das wichtige Resultat der Heisenbergschen Theorie, nämlich die Abhängigkeit des Weissschen Faktors N von der Temperatur, zu verifizieren.

Außerdem wird gezeigt, daß die Kenntnis der Funktion $\chi(H)$ oder mit anderen Worten des Verlaufs der Magnetisierungskurve des Polykristalls in starken Feldern die folgende Aufgabe lösen läßt: *Aus den bekannten Eigenschaften des Vielkristalls kann man die magnetischen Eigenschaften des Einkristalls in Abhängigkeit von der Magnetisierung relativ zu seinen Hauptachsen berechnen.*

§ 2. Um das folgende klarzumachen, wollen wir zunächst einen kurzen Überblick über die drei möglichen Arten der Magnetisierungsprozesse geben.

1. Das gegebene endliche Teilgebiet des Einkristalls besitzt eine remanente Magnetisierung J_R (resultierendes Spinmoment), die längs $\mathfrak{s}_1$ gerichtet ist. Unter dem Einfluß des äußeren Feldes „schrumpft" J_R bis 0 und „wächst" in einer anderen Richtung $\mathfrak{s}_2$, die einen kleineren Winkel mit H bildet als die Anfangsrichtung $\mathfrak{s}_1$ (Inversionsprozeß):

$$J_R \| \mathfrak{s}_1 \to 0 \to J_R \| \mathfrak{s}_2. \tag{1}$$

Dabei sind $\mathfrak{s}_1$ und $\mathfrak{s}_2$ Richtungen der leichteren Magnetisierung im Einkristall. Da in undeformierten oder fast undeformierten Teilgebieten die Koerzitivkraft verschwindet oder sehr klein ist, *geht dieser Prozeß schon in sehr schwachen äußeren Feldern vor sich.*

Der Prozeß der Inversion spielt demzufolge bei der Erklärung der magnetischen Eigenschaften der Ferromagnetika in schwachen Feldern eine sehr wichtige Rolle. Sein Vorhandensein ist durch quantitative Auswertung der Magnetisierungskurven und besonders durch Berechnung

der Magnetostriktion des Eisenkristalls in Abhängigkeit von der Magnetisierungsintensität bewiesen.

2. Nachdem die Inversion beendet ist, dreht sich der Magnetisierungsvektor J_R, ohne daß dabei sein Absolutwert sich ändert (Drehprozeß):

$$J_R \| \mathfrak{s}_2 \rightarrow J_R \| \mathfrak{s}_3. \tag{II}$$

Hier ist $\mathfrak{s}_3$ schon keine Richtung der leichteren Magnetisierung mehr. Die innere Energiedichte des Kristalls ist also für $J_R \| \mathfrak{s}_3$ größer als für den Anfangszustand $J_R \| \mathfrak{s}_2$. Dieser Prozeß geht in stärkeren Feldern als die Inversion vor sich. In sehr starken Feldern von der Größenordnung 10^4 Gauß für vielkristallinisches Fe und Ni wird dieser Prozeß beinahe beendet, und J_R wird dann praktisch mit der Feldrichtung $\mathfrak{H}$ zusammenfallen.

Die Rolle, die diese beiden Prozesse in dem Verlauf der Magnetisierungskurven der Einkristalle spielen, wurde schon früher ausführlich dargestellt*.

3. In sehr starken Feldern hat man noch einen dritten Prozeß. Man sagt, daß die Sättigung $J_{\text{Sätt.}}$ erreicht ist, wenn die Magnetisierungskurve parallel der H-Achse verläuft. Bevor dieser Zustand vollkommen eingetreten ist, hängt also J außer von der Temperatur immer noch von der Feldstärke ab.

Da in sehr starken Feldern nicht nur die Inversion, sondern auch der Drehprozeß bereits beendet ist, so kann man die Änderung von J in Abhängigkeit von H, d. h. die Nichtparallelität der Magnetisierungskurve mit der H-Achse, ausschließlich durch die Änderung des Absolutwertes der Magnetisierung J_R erklären. Diesen Prozeß, der im allgemeinen nur in ziemlich starken Feldern vor sich geht, bezeichnen wir als dritten Prozeß (Paraprozeß):

$$J_R \rightarrow J_{R'}. \tag{III}$$

Die magnetische Suszeptibilität, die durch diesen dritten Prozeß verursacht ist, bezeichnen wir durch χ_a. Wenn die äußere Feldstärke nicht stark genug ist, so wird der Drehprozeß noch nicht beendet sein, und dann erhält man einen zusätzlichen Teil der Suszeptibilität χ_d. Man hat also

$$\chi = \chi_a + \chi_d. \tag{1}$$

Die Berechnung von χ_d führen wir mit Hilfe des Anisotropiegesetzes und die Berechnung von χ_a unter Benutzung der Theorie von Heisen-

* N. S. Akulov, ZS. f. Phys. **67**, 794, 1931.

berg durch. Was die Inversion anbetrifft, so ist sie schon in schwachen Feldern beendet und spielt also bei der Berechnung der Suszeptibilität in starken Feldern keine Rolle.

Wenn keine Rede von der Änderung des Absolutwerts von J im Einkristall ist, bezeichnen wir diese Größe durch J_0. Dabei kann J_0 als die Sättigung im absoluten Nullpunkt betrachtet werden.

§ 3. Die Berechnung des Teiles der Suszeptibilität, die durch den Drehprozeß verursacht wird. Wir bezeichnen mit Θ den Winkel zwischen dem äußeren Felde und dem Magnetisierungsvektor J_R. Den absoluten Betrag dieses Vektors J_R werden wir bei der Berechnung des Drehprozesses als von der Feldstärke unabhängige Größe betrachten. Dabei kann man $J_R = J_0$ setzen. Die Berechnung führen wir zuerst für den Einkristall durch.

Für die Projektion der Magnetisierungsintensität auf die Feldrichtung erhält man also

$$J = J_0 \cos \Theta. \tag{2}$$

Um die Richtungen des Feldes $\mathfrak{H}$ bzw. des Magnetisierungsvektors J_R bezüglich der Kristallachsen zu bestimmen, führen wir die Polarkoordinaten φ', ϑ' und φ, ϑ ein. Man hat also

$$\cos \Theta = \cos \vartheta' \cos \vartheta + \sin \vartheta' \sin \vartheta \cos (\varphi - \varphi'). \tag{2'}$$

Zieht man in Betracht, daß bei hohen Feldstärken der Winkel Θ sehr klein wird, so kann man sich bei den weiteren Berechnungen auf die zweiten Potenzen der Differenzen

$$\vartheta - \vartheta' \equiv \alpha, \quad \varphi - \varphi' \equiv \beta$$

beschränken. Es ergibt sich dann aus (2')

$$\cos \Theta = 1 - \tfrac{1}{2} \alpha^2 - \tfrac{1}{2} \beta^2 \sin^2 \vartheta'. \tag{2''}$$

Die Größen α und β kann man aus der Bedingung bestimmen, daß im Falle des Gleichgewichts die Summe der äußeren Energie $(-HJ_0 \cos \Theta)$ und der inneren Energie T des Kristalls ein Minimum sein muß, d. h.

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (T - HJ_0 \cos \Theta) &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial \varphi} (T - HJ_0 \cos \Theta) &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Mit Berücksichtigung von (2″) ergibt sich aus (3)

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= -\frac{1}{HJ_0}\frac{\partial T}{\partial \vartheta}, \\ \beta &= -\frac{1}{HJ_0}\frac{\partial T}{\partial \varphi}\frac{1}{\sin^2\vartheta}. \end{aligned}\right\} \tag{3'}$$

Setzt man die so erhaltenen Größen α und β in (2″) ein, so erhält man gemäß (2)

$$J = J_0\left\{1-\frac{1}{2H^2J_0}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial \vartheta}\right)^2+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial T}{\partial \varphi}\right)^2\right]\right\}. \tag{1'}$$

Für die innere Energie des Kristalls in Polarkoordinaten hat man bekanntlich

$$T = T_{100} + 2K(\cos^2\vartheta\sin^2\vartheta + \sin^4\vartheta\sin^2\varphi\cos^2\varphi); \tag{4}$$

daraus ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial \varphi} &= 4K\sin^4\vartheta\cos\varphi\sin\varphi(2\cos^2\varphi-1), \\ \frac{\partial T}{\partial \vartheta} &= 4K\sin\vartheta\cos\vartheta(2\cos^2\vartheta+2\sin^2\vartheta\sin^2\varphi\cos^2\varphi-1). \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Setzt man (5) in (1′) ein, so erhält man für die dem Felde parallele Komponente der Magnetisierung

$$J = J_0\left[1-c\frac{K^2}{H^2J_0^2}\right], \tag{6}$$

wo

$$\begin{aligned} c &= 8\sin^6\vartheta'\cos^2\varphi'\sin^2\varphi'(2\cos^2\varphi'-1)^2 \\ &+ 8\sin^2\vartheta'\cos^2\vartheta'(2\cos^2\vartheta'+2\sin^2\vartheta'\sin^2\varphi'\cos^2\varphi'-1)^2. \end{aligned} \tag{6'}$$

Dabei wurden in (6′) statt ϑ und φ die Größen ϑ' und φ' gesetzt, denn für hohe Feldstärken ist K/HJ_0 klein, so daß man höhere Potenzen als die zweite vernachlässigen kann.

Der Koeffizient c hängt in dieser Annäherung nur von der Richtung des äußeren Magnetfeldes relativ zu den Kristallachsen, nicht aber von der Feldstärke ab.

Der Ausdruck (6) gilt für einen Einkristall. Nimmt man an, daß im Polykristall die sämtlichen möglichen Richtungen der Kristallachsen der verschiedenen Körner gleich wahrscheinlich sind, so braucht man für den Polykristall nur den folgenden Mittelwert von c auszuwerten:

$$\bar{c} = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} c\sin\vartheta'\,d\vartheta'\,d\varphi'. \tag{7}$$

Setzt man (6′) in (7) ein, so ergibt sich nach einer einfachen Integration

$$\bar{c} = \tfrac{32}{105}. \tag{7'}$$

Für die Magnetisierungskurve des Polykristalls in starken Feldern und niedrigen Temperaturen ergibt sich also

$$\left.\begin{aligned} J &= J_0\left(1-\frac{a}{H^2}\right), \\ a &= \frac{32}{105}\frac{K^2}{J_0^2}. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

wo

Für die magnetische Suszeptibilität χ_d erhält man also nach (8)

$$\chi_d = \frac{64}{105}\frac{K^2}{J_0}\cdot\frac{1}{H^3}. \tag{9}$$

Da die Anisotropiekonstante K mit wachsender Temperatur sehr rasch abnimmt und nahe dem Curiepunkt verschwindet, so wird dann χ_d auch verschwinden.

§ 4. Die Berechnung des Teiles der Suszeptibilität, die durch Änderung des absoluten Betrages des Magnetisierungsvektors verursacht ist. Zur Berechnung von χ_a braucht man eine ganz andere Methode. Wir können dazu die Theorie von Heisenberg* oder von Bloch** benutzen. Erstere ist für hohe Temperaturen, diese für Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt gültig.

Da χ_a bei starken Feldern und niedrigen Temperaturen sehr klein ist, berechnen wir χ_a für die Temperaturen, die zwar unterhalb des Curiepunktes, aber nicht weit von ihm entfernt liegen; dazu benutzen wir die Heisenbergsche Theorie.

Sei μ_B das Bohrsche Magneton, A das Austauschintegral, Z die Zahl der Nachbarelektronen; dann hat man (mit Vernachlässigung der Quadrate von J/J_0 im Ausdruck für N)

$$\frac{J}{J_0} = \operatorname{tgh}\alpha \tag{10}$$

mit

$$\alpha = \frac{\mu_B}{kT}(H+NJ) \tag{11}$$

und

$$N = \frac{ZA}{2\mu_B J_0}\left(1-\frac{A}{kT}\right). \tag{11'}$$

* W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **49**, 619, 1928.
** F. Bloch, ZS. f. Phys. **57**, 545, 1929.

Differenziert man (10) und (11) nach H bei konstantem T und eliminiert die Ableitung $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial H}\right)_T$, so ergibt sich

$$\frac{1}{J_0}\left(\frac{\partial J}{\partial H}\right)_T = \frac{\mu_B}{kT}\left[1 + N\left(\frac{\partial J}{\partial H}\right)_T\right] \operatorname{tgh}' \alpha; \tag{12}$$

daraus folgt

$$\chi_a = \left(\frac{\partial J}{\partial H}\right)_T = \frac{J_0 \mu_B \operatorname{tgh}' \alpha}{KT - \mu_B J_0 N \operatorname{tgh}' \alpha}. \tag{13}$$

Berücksichtigt man die Beziehung

$$\operatorname{tgh}' \alpha = (1 - \operatorname{tgh}^2 \alpha),$$

so erhält man aus (13) bei Benutzung von (10) die einfache Formel

$$\chi_a = \frac{\mu_B (J_0^2 - J^2)}{J_0 kT - \mu_B N (J_0^2 - J^2)}. \tag{13'}$$

Die Formeln (13') und (10) gestatten, χ_a *für beliebige* T *und* H auszuwerten, wenn N bekannt ist. Zuerst findet man nämlich J nach den Formeln (10) und (11) für gegebene T und H (durch Scherung), und dann erhält man χ_a nach Formel (13'). Zieht man in Betracht, daß für $H \ll NJ$ die Größe α und damit auch J von der Feldstärke H in erster Annäherung unabhängig ist, so ergibt sich nach (13), daß auch χ_a von H unabhängig ist*. Berücksichtigt man also die Formeln (1) und (9), so folgt, daß die Suszeptibilität χ eine lineare Funktion von $1/H^3$ sein muß:

$$\left.\begin{aligned} &\chi = a_1 + a_2 H^{-3}, \\ \text{wo} \quad &a_1 = \chi_a \qquad \text{und} \qquad a_2 = \frac{64}{105}\frac{K^2}{J_0}. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Ist also χ für zwei H gemessen, so kann man nach (14) a_1 eliminieren und a_2 auswerten. So läßt sich dann die Anisotropiekonstante K des Einkristalls bestimmen.

§ 5. Zur empirischen Prüfung der Heisenbergschen Theorie des Ferromagnetismus. Eines der interessanten Resultate der Heisenbergschen Theorie, das diese Theorie auch in den Endformeln von der Weissschen Theorie unterscheidet, ist die Temperaturabhängigkeit des Faktors N. Wir wollen hier auf eine Möglichkeit hinweisen, dieses wichtige Resultat

* Die Bedingung $\chi_a (H) = \text{const}$ gilt nur für $H \ll NJ$. Nahe dem Curiepunkt wird χ_a schon von H abhängig, und zwar nimmt es mit wachsendem H ab. Für $H \to \infty$ erhält man nach (13) $\chi_a = 0$.

zu verifizieren. Differenziert man die beiden Seiten von (11) nach T bei konstantem J, so ergibt sich:

$$0 = -\frac{\alpha}{T} + \frac{\mu_B}{kT}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_J + \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_J \cdot J\right]. \tag{15}$$

Die linke Seite ist dabei gleich Null, denn wegen $J = \text{const}$ ist nach (10) auch $\alpha = \text{const}$. *Für diesen Schluß braucht nicht einmal die spezielle durch* (10) *ausgedrückte funktionelle Abhängigkeit zwischen* α *und* J *zu gelten*, sondern wir brauchen nur zu wissen, daß α eine Funktion von J ist, die T nicht explizit enthält.

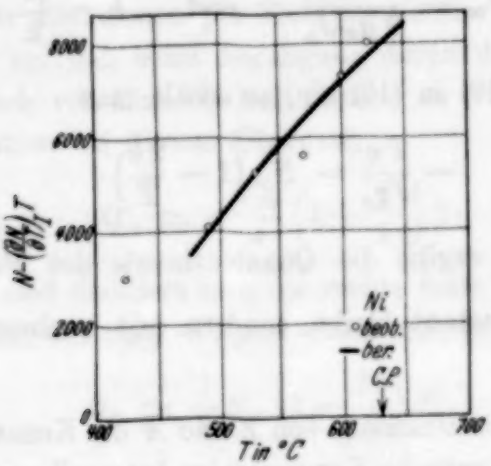


Fig. 1.

Aus (15) und (11) erhält man

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_J = \frac{1}{T}(H + NJ) - J\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_J. \tag{16}$$

Da aber

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_J = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_H : \left(\frac{\partial J}{\partial H}\right)_T, \tag{17}$$

so ergibt sich aus (16) mit Vernachlässigung von H neben NJ

$$-\frac{T\eta}{J\chi_a} = N - T\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_J, \tag{18}$$

wo

$$\eta = \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_H.$$

Ist also N von der Temperatur unabhängig, so muß auch der Ausdruck $-\frac{T\eta}{J\chi_a}$ von der Temperatur unabhängig sein. Das stimmt aber mit der Erfahrung (siehe Figur) nicht überein, sondern die Figur zeigt, daß der Ausdruck $-\frac{T\eta}{J\chi_a}$ eine mit der Temperatur sehr schnell zunehmende Größe ist;

dabei wurden zur Berechnung von η und χ_a die Messungsergebnisse von P. Weiss und R. Forrer* für J als Funktion von H und T benutzt, und zwar für $H > 8000$ Gauß, denn dann wird nach (9) schon praktisch $\chi_d = 0$, also $\chi_a = \chi$.

Schreibt man jetzt den Ausdruck (11′) in der Form**

$$N = N_\infty\left(1 - \frac{b}{T}\right), \tag{19}$$

wo

$$N_\infty = \frac{Z\,A}{2\,\mu_B J_0} \quad \text{und} \quad b = \frac{A}{k} \tag{19′}$$

ist, und setzt man (19) in (18) ein, so erhält man

$$-\frac{T\eta}{J\chi_a} = N_\infty\left(1 - \frac{2\,b}{T}\right). \tag{20}$$

Wie man sieht, ergibt die Quantentheorie des Ferromagnetismus, daß $-\frac{T\eta}{J\chi_a}$ nicht konstant bleibt, sondern mit wachsender Temperatur zunimmt.

Wählt man zur Bestimmung von Z und A die Konstanten N_∞ und b in (20) so, daß die theoretische Kurve sich im Intervall von 500 bis 600° am besten den Beobachtungen anpaßt (siehe Fig. 1), so erhält man

$$\left.\begin{aligned} N_\infty &= 2{,}2 \cdot 10^5, \\ b &= 2{,}0 \cdot 10^3 \text{ Grad.} \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Dann folgt aus (19′) für das Austauschintegral

$$A = 2{,}74 \cdot 10^{-14} \text{ Erg} \tag{21′}$$

und für die Zahl der Nachbarelektronen

$$Z \cong 7, \tag{21″}$$

bekanntlich kristallisiert Ni in flächenzentriertem Gitter, d. h. die Zahl der Nachbaratome ist $Z' = 12$.

§ 6. Wärmeabsorption beim Durchgang durch den Curiepunkt. Die in § 5 erhaltenen Werte für N_∞ und b benutzen wir jetzt zur Berechnung der Wärmeabsorption beim Durchgang durch den Curiepunkt.

---

* P. Weiss u. R. Forrer, Ann. de phys. (10) **5**, 153, 1926.

** Wie man sieht, ist diese Formel für niedrige Temperaturen unanwendbar.

Aus den Messungen von Klinkhardt* für die wahre Wärmekapazität läßt sich die Wärmeabsorption Q_m beim Durchgang durch den Curiepunkt abschätzen. Es ergibt sich

$$Q_m \cong 1{,}1 \cdot 10^9 \text{ Erg/ccm}. \tag{22}$$

Für den magnetischen Teil der inneren Energie des Kristalls folgt ferner aus der Theorie von Heisenberg**

$$E = -n\frac{ZA}{4}\left[1-\frac{2A}{kT}\right]\frac{J^2}{J_0^2}, \tag{23}$$

wo n die Zahl der Elektronen pro Kubikzentimeter bedeutet.

Nimmt man an, daß beim Durchgang durch den Curiepunkt Θ das Verhältnis J/J_0 sich von Eins bis Null ändert, so erhält man aus (23) für die Wärmeabsorption bei diesem Übergang

$$Q_m \cong n\frac{ZA}{4}\left(1-\frac{2A}{k\Theta}\right). \tag{24}$$

Multipliziert und dividiert man die rechte Seite von (24) mit μ_B und berücksichtigt man, daß $n\mu_B = J_0$, so erhält man bei Benutzung von (19′)

$$Q_m \cong \frac{1}{2}N_\varkappa\left(1-\frac{2b}{\Theta}\right)J_0^2.$$

Setzt man in diesen Ausdruck die Zahlenwerte aus (21) ein, so wird mit $\Theta = 630^0\,K$

$$Q_m \cong 1{,}0 \cdot 10^9 \text{ Erg/ccm}. \tag{25}$$

Es zeigt sich also befriedigende Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert (22).

Bedenkt man, daß die Werte (21) von N und b aus der Suszeptibilität χ_a berechnet worden sind, so sieht man, daß *bei der Erklärung des dritten Prozesses* (siehe § 2) *die Theorie von Heisenberg Übereinstimmung mit der Erfahrung ergibt.*

---

* H. Klinkhardt, Ann. d. Phys. **84**, 167, 1927.

** R. N. Fowler u. P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 1, 1929; E. C. Stoner, Proc. Leeds Phys. Soc. **2**, 56, 1930.

Beitrag zum Ausbrennvorgang der im Vakuum geglühten (Wolfram-) Drähte.

Von **Leopold Prásnik** in Budapest.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. April 1931.)

Die von G. A. Fonda* für die im Gas geglühten dünnen W-Drähte gefundene Erscheinung, daß der während der ganzen Brenndauer verdampfte Anteil des Glühfadens mit Erhöhung der Temperatur (Belastung) zunimmt, wird für die im Vakuum geglühten Drähte abgeleitet. Der Grund dieser Zunahme ist, daß die Empfindlichkeit der Fadenlebensdauer auf die Drahtfehler bei Erhöhung der Temperatur abnimmt.

§ 1. Bei seinen Untersuchungen über den Ausbrennvorgang der im Gas geglühten dünnen Drähte hat Fonda gefunden*, daß das während der ganzen Brenndauer verdampfte Leuchtdrahtmaterial mit Erhöhung der Belastung zunimmt, d. h. der Glühfaden bei höherer Temperatur gebrannt zu einem größeren Abbau gelangen kann als bei niedrigerer Temperatur. Er hat diese Erscheinung durch Rekristallisation des schon verdampften Glühmaterials erklärt, die bei höheren Temperaturen nicht so intensiv auftritt.

Verfasser hatte in einer früheren Arbeit** darauf hingewiesen, daß — wenn auch nicht in solchem Maße wie nach der Fondaschen Arbeit im Gas — die Erscheinung auch bei den im Vakuum geglühten dünnen Drähten auftritt, und daß sie durch ganz einfache Vorstellungen gedeutet werden kann. Es wurde in jener Arbeit auch darauf hingewiesen, daß diese Zunahme des verdampften Anteiles durch die Verminderung der Empfindlichkeit der Lebensdauer (d. h. Glühdauer) auf die Drahtfehler bei erhöhter Temperatur hervorgerufen worden ist.

In der obigen Arbeit haben wir die Frage nur gelegentlich und qualitativ behandelt. Jetzt wollen wir diese Verminderung der Verdampfungsempfindlichkeit auf die Drahtfehler auch quantitativ bestimmen.

§ 2. Die Lebensdauer des Glühfadens ist durch die größte Fehlerstelle bestimmt. Hat nämlich der Faden an einer Stelle eine Einschnürung, oder ist irgendwo aus irgendwelchem Grunde ein größerer elektrischer Widerstand vorhanden, so herrscht dort eine erhöhte lokale Temperatur

---

* G. A. Fonda, Gen. El. Rev. **32**, 206—212, 1929.

** L. Prásnik, Wasser u. Beleuchtung (Budapest) **7**, 196—197, 213—214, 1931 (ungarisch!).

und dadurch eine beschleunigte Verdampfung. Der Abbau des Fadens geht also hier viel schneller vonstatten, und das Durchbrennen wird hier eintreten.

Bezeichnet man die Temperatur der Fehlerstelle mit T und den mittleren Wert derselben mit T_0 ($T > T_0$), ist außerdem d der Durchmesser der Fehlerstelle und d_0 der mittlere Durchmesser ($d < d_0$), so gilt nach dem Ohmschen Gesetz und der Energiegleichung:

$$\tau = \frac{T}{T_0} = \left(\frac{d_0}{d}\right)^{\frac{3}{\varepsilon - \eta}}, \tag{1}$$

wo ε und η der Temperaturexponent der Gesamtstrahlungsdichte bzw. des Widerstandes sind. Das Verhältnis der beiden Temperaturen, τ, ist also — solange man mit konstantem ε und η arbeiten darf — durch den Drahtfehler eindeutig bestimmt.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit kann durch die folgende (Nernstsche) Formel mit hinreichender Genauigkeit dargestellt werden:

$$m = a e^{-\frac{c}{T}}. \tag{2}$$

Betrachten wir jetzt bei einem Faden die Verdampfungsverhältnisse bei Brennvorgängen verschiedener Temperatur. Bezeichnen wir die mittlere Verdampfung mit m_0, dieselbe an der Fehlerstelle mit m, wenn die mittlere Glühtemperatur T_0 und die Temperatur der Fehlerstelle T ist. Seien die entsprechenden Größen bei einem Glühen von höherer Temperatur m_0', m', T_0', T' ($T_0' > T_0$), so kann man nach den Gleichungen (1) und (2) für die relative Verdampfung an der Fehlerstelle schreiben:

$$\frac{m'}{m_0'} = \chi \cdot \frac{m}{m_0}, \qquad \text{wo } \chi = \left(\frac{m_0'}{m_0}\right)^{\frac{1}{\tau} - 1} = u^{\frac{1}{\tau} - 1}, \tag{3}$$

wo u das Verhältnis der mittleren Verdampfungen* bei den zwei Brennvorgängen ausdrückt. Die Größe χ, die wir als Belastungsfaktor der Fehlerempfindlichkeit bezeichnen, ist eine wahre Bruchzahl ($\chi < 1$). Gleichung (3) drückt den Satz aus, daß die Verdampfung und daher auch die Lebensdauer bei erhöhten Belastungen (Temperaturen) auf die Drahtfehler

* Die hier benutzte Zahl u ist kleiner als der in die technische Literatur eingeführte „Umrechnungsfaktor", welcher das Verhältnis der beiden Lebensdauern angibt, und wäre mit ihm nur im Falle gleich, wenn der während der ganzen Brenndauer verdampfte Anteil des Fadens konstant wäre, wie es beispielsweise bei der Kref-Plautschen Approximation der Fall ist. Vgl. ZS. f. techn. Phys. **11**, 515—520, 1930.

weniger empfindlich ist, da der enorme Unterschied in der Verdampfung zwischen Fehlerstelle und Stellen mittleren Durchmessers abnimmt.

In der Kurve der Fig. 1 sind die Werte des Belastungsfaktors χ für verschiedene u-Werte und Fehlerstellen für das technisch wichtigste

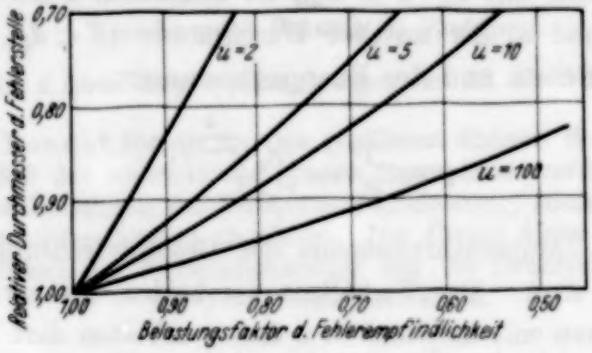


Fig. 1.
Abnahme der Empfindlichkeit der Verdampfungsunterschiede für die Drahtfehler bei Erhöhung der Glühtemperatur.

Wolframmetall angegeben, indem die Jones-Langmuir-Mackaysche Verdampfungsgleichung* durch die Formel:

$$m = 3{,}4484 \cdot 10^7 \, e^{-\frac{93\,522}{T}} = 3{,}4484 \cdot 10^7 \cdot 10^{-\frac{191\,960}{4{,}577\,T}} \text{ (in g cm}^{-2}\text{ sec}^{-1}\text{)}$$

(größter Näherungsfehler 1,62 % in einem Temperaturbereich von $T = 2200$ bis 2800° K) angenähert, außerdem $\varepsilon = 4{,}57$ und $\eta = 1{,}20$** gesetzt wurde.

Budapest, März 1931.

---

* Phys. Rev. **30**, 201–214, 1927.

** W. C. Forsythe u. A. G. Worthing, Astrophys. Journ. **61**, 146—185, 1925.

Gibt es eine Doppelstreuung von Lichtquanten?

Von **J. Blaton** in Lemberg.

(Eingegangen am 29. April 1931.)

Es wird auf Grund einer wellenmechanischen Behandlung der Dispersionserscheinungen gezeigt, daß die Ladungs- und Stromdichte eines Atomsystems, das durch eine einfallende Lichtwelle von der Frequenz ν gestört wird, außer mit dieser Frequenz noch mit der Doppelfrequenz 2ν schwingt. Eine kohärente Streustrahlung mit dieser Doppelfrequenz ist trotzdem nicht vorhanden und zwar deshalb, weil einerseits gerade diejenigen Dipol- und Quadrupolmomente, die aus wellenoptischen Gründen einen Beitrag zur kohärenten Streustrahlung liefern könnten, bei den betrachteten quadratischen Effekten verschwinden, und andererseits das mit der Doppelfrequenz von den nicht verschwindenden Momenten ausgestrahlte Licht durch Interferenz ausgelöscht wird, bis auf eine durch die Inhomogenitäten des Mediums bewirkte Streustrahlung. Bemerkenswert ist noch, daß für den Fall einer linear polarisierten Lichtwelle die Eigenwerte des ungestörten Atoms aufgespalten werden; dies rührt von einem durch das elektrische Feld der Lichtwelle bewirkten quadratischen Starkeffekt her.

1. Einleitung.

Eine Doppelstreuung von Lichtquanten ist schon auf Grund des Korrespondenzprinzips zu erwarten, da ja klassisch ein anharmonischer Oszillator unter der Einwirkung einer äußeren harmonischen Kraft von der Frequenz ν, bei Berücksichtigung höherer Näherungen außer mit der Frequenz der äußeren Kraft auch noch mit der Doppelfrequenz 2ν dieser Kraft schwingt. Auch eine rein korpuskulare Auffassung des Lichtes führt zu der Vermutung, daß eine nichtverschwindende Wahrscheinlichkeit für das Auslösen eines Elementaraktes durch das gleichzeitige Zusammenwirken zweier Lichtquanten vorhanden ist*, also z. B. zwei auf ein Atomsystem auftreffende Lichtquanten in Form eines „Doppellichtquants" (von doppelter Frequenz) von diesem gestreut werden können**. Die Wahrscheinlichkeit solcher Prozesse wird im allgemeinen dem Quadrat der Strahlungsdichte proportional sein. Solche quadratische Effekte wurden

---

* Ein solches Zusammenwirken wird z. B. von Maria Göppert angenommen. Die Naturwissensch. **17**, 932, 1929.

** Allerdings stößt eine korpuskulare Behandlung der Doppelstreuung noch vorläufig auf Schwierigkeiten, da der Diracsche Ansatz für die Wechselwirkungsenergie zwischen einer Photonengesamtheit und einem Atom keine Doppelstreuung liefert. Vgl. dazu P. A. M. Dirac, Die Prinzipien der Quantenmechanik. Leipzig 1930. S. 234 u. 243.

von *Pauli** in Anlehnung an die Smekalsprünge und von *Kallmann* und *Mark*** bei der Behandlung des Comptoneffektes angenommen.

Dieses Problem soll nun wellenmechanisch untersucht werden. Wir lehnen uns dabei an die *Schrödinger*sche Behandlung der Dispersionserscheinungen an, indem wir sinngemäß den Ansatz zur Lösung des Problems verallgemeinern. Dabei ist aber im allgemeinen Falle folgendes zu bedenken: Durch eine einfallende Lichtwelle wird bekanntlich in erster Näherung die Entartung des ungestörten Problems nicht behoben***; es läßt sich aber zeigen, daß dies im Falle linear polarisierten Lichtes bei der von uns betrachteten zweiten Näherung stattfindet****. Durch eine Art quadratischen Starkeffektes tritt hier nämlich eine Aufspaltung und Verlagerung der Eigenwerte des ungestörten Problems auf. Die Größe der Eigenwertstörung wird aus einer Säkulargleichung bestimmt, die außerdem ein der Störung angepaßtes System von Eigenfunktionen des ungestörten Problems liefert.

Im folgenden werden wir aber voraussetzen, daß der ungestörte Ausgangszustand kugelsymmetrisch ist (K-Schale). Ich habe zwar die Rechnungen auch für den Fall eines entarteten Ausgangszustandes durchgeführt, sie sollen jedoch, um die vorliegenden Ausführungen nicht allzu lang werden zu lassen, an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Zur Ausführung der vorliegenden Arbeit veranlaßte mich Herr Prof. A. Rubinowicz. Für sein stetes hilfreiches Interesse und seine fördernden Ratschläge möchte ich ihm auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank aussprechen.

II. Die Schrödingergleichung und ihre Lösung.

Wir betrachten ein Atom unter dem Einfluß einer in der y-Richtung fortschreitenden Welle, die in der z-Richtung linear polarisiert ist. Ihr elektrischer Vektor wird durch

$$\mathfrak{E}_z = b \sin(\omega t - k y)$$

bestimmt, wo $\omega = 2\pi\nu$ die Kreisfrequenz und $k = \omega/c$ bedeutet. Dem entspricht der Ansatz für das Vektorpotential:

$$\mathfrak{A}_z = a \cos(\omega t - k y); \quad \mathfrak{A}_x = \mathfrak{A}_y = V = 0; \quad a = \frac{b}{k}.$$

---

* Handb. d. Phys. Bd. XXIII, S. 95.

** H. Kallmann u. H. Mark, Ergebnisse der exakten Naturwissensch. Bd. V, S. 298, 1926.

*** R. Oppenheimer, ZS. f. Phys. **43**, 27, 1927.

**** Sofern eine bloße Richtungsentartung vorausgesetzt wird.

Die Differentialgleichung der Wellenfunktion u des durch die Lichtwelle gestörten Atoms ist gegeben durch:

$$\Delta u + \frac{4\pi i}{h}\left\{\frac{e}{c}(\mathfrak{A}\,\mathrm{grad}\,u) - m\frac{\partial u}{\partial t}\right\} - \frac{4\pi^2}{h^2}\left\{\frac{e^2}{c^2}\mathfrak{A}^2 + 2m(E_0 + U)\right\} u = 0^*. \quad (1)$$

e und m bezeichnen dabei Ladung und Masse des Elektrons. Diese Differentialgleichung unterscheidet sich von der sonst in der Dispersionstheorie verwendeten um das Glied mit $\mathfrak{A}^2$. Die von uns betrachteten quadratischen Effekte würden zwar teilweise auch ohne dieses Glied auftreten daher, daß man die Störungsrechnung bis in die zweite Näherung führt. Es soll für das folgende dieses Glied mit dem Faktor δ (= 1) behaftet werden, um seinen Einfluß auf unsere Resultate jederzeit einer Kontrolle unterwerfen zu können.

Nach Einführung des Störungsparameters:

$$\lambda = -\frac{2\pi i e}{hc} a$$

und Einsetzung des Wertes für $\mathfrak{A}$ geht (1) über in:

$$\Delta u - \frac{4\pi i m}{h}\frac{\partial u}{\partial t} - \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_0 + U)u = \lambda\frac{\partial u}{\partial z}\left(e^{i(\omega t - k y)} + e^{-i(\omega t - k y)}\right)$$
$$- \delta\lambda^2\left[\tfrac{1}{3} + \tfrac{1}{4}\left(e^{2i(\omega t - k y)} + e^{-2i(\omega t - k y)}\right)\right] u. \quad (2)$$

Die Lösung der ungestörten Differentialgleichung ($\lambda = 0$) sei durch

$$\psi_k \cdot e^{i\omega_k t}, \qquad \omega_k = \frac{2\pi}{h} E_k$$

gegeben, wo ψ_k die Eigenfunktion des ungestörten Ausgangszustandes und E_k seine Energie bezeichnet.

(2) suchen wir durch den Ansatz

$$u = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} u_n\, e^{i(\bar{\omega}_k + n\omega)t} \quad (3)$$

zu lösen, wobei $\bar{\omega}_k = \frac{2\pi}{h}\bar{E}_k$ die gestörte Kreisfrequenz ω_k und somit $\bar{E}_k$ die gestörte Eigenenergie E_k bedeutet.

Dieser Ansatz wird uns dadurch nahegelegt, daß wir eine Eigenwertstörung und Streuung mehrfacher Lichtquanten erwarten; ersteres bedingt, daß wir $\omega_k = \frac{2\pi}{h}E_k$ durch $\bar{\omega}_k$ ersetzen und letzteres das Auftreten der Frequenzen $n\omega$.

* A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Ergänzungsband S. 122.

Bei der Einführung der Abkürzungen:

$$D(u) \equiv \left\{\Delta - \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_0 + U)\right\} u, \qquad \alpha = -\frac{4\pi i m}{h}$$

liefern (2) und (3) durch Gleichsetzung der Glieder mit gleicher Zeitabhängigkeit das folgende unendliche System zeitfreier Differentialgleichungen:

$$D(u_n) + \alpha i\,(\bar{\omega}_k + n\omega)\,u_n = \lambda\left(\frac{\partial u_{n-1}}{\partial z}e^{-iky} + \frac{\partial u_{n+1}}{\partial z}e^{+iky}\right)$$

$$-\delta\lambda^2\left\{\tfrac{1}{2}u_n + \tfrac{1}{4}\left(u_{n-2}e^{-2iky} + u_{n+2}e^{+2iky}\right)\right\}. \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2\cdots) \quad (4)$$

Zu einer Lösung des unendlichen Gleichungssystems (4) wollen wir nun durch Entwicklung der u_n sowie des $\bar{\omega}_k$ nach dem Störungsparameter λ:

$$u_n = \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^m u_n^m, \qquad \bar{\omega}_k = \sum_{\nu=0}^{\infty} \lambda^\nu \omega_k^\nu \quad (5)$$

gelangen. ω_k^0 muß dabei $\omega_k = \frac{2\pi}{h}E_k$ gleichgesetzt werden, da $\lambda = 0$ in (2) dem ungestörten Anfangszustand entspricht. Indem wir mit (5) in (4) eingehen und Glieder mit gleichen Potenzen von λ einander gleichsetzen, erhalten wir das nachstehende (doppelt unendliche) System von Differentialgleichungen:

$$D(u_n^\mu) + \alpha i\sum_{\nu=0}^{\mu}\omega_k^\nu u_n^{\mu-\nu} + \alpha i n\omega u_n^\mu = \frac{\partial u_{n-1}^{\mu-1}}{\partial z}e^{-iky} + \frac{\partial u_{n+1}^{\mu-1}}{\partial z}e^{+iky}$$

$$-\delta\left[\tfrac{1}{2}u_n^{\mu-2} + \tfrac{1}{4}\left(u_{n-2}^{\mu-2}e^{-2iky} + u_{n+2}^{\mu-2}e^{+2iky}\right)\right]. \quad (6)$$

$$(n = 0, \pm 1, \pm 2\ldots\ \mu = 0, 1, 2\ldots)$$

(6) lösen wir nun, indem wir von der nullten Näherung ausgehend zu immer höheren aufsteigen. Wir wollen uns mit der zweiten Näherung begnügen, also nur die Fälle $\mu = 0, 1, 2$ untersuchen.

a) $\mu = 0$ (*nullte Näherung*). Da die rechte Seite von (6) hier verschwindet, so gilt in diesem Falle:

$$D(u_n^0) + \alpha i\,(\omega_k^0 + n\omega)\,u_n^0 = 0,$$

d. h. die Schrödingersche Gleichung für das ungestörte Problem. Wir setzen voraus, daß $\omega_k^0 + n\omega$ für $n \neq 0$ mit keinem Eigenwert der ungestörten Differentialgleichung zusammenfällt, und da $\omega_k^0 = \omega_k$, so wird:

$$\begin{aligned} u_n^0 &= \psi_k \quad (n = 0) \\ &0 \quad (n \neq 0). \end{aligned} \quad (7)$$

b) $\mu = 1$ (*erste Näherung*). Wir untersuchen hier die drei Fälle: 1. $n = 0$, 2. $n = \pm 1$, 3. $|n| > 1$.

1. $n = 0$. (6) geht dann bei Berücksichtigung von (7) über in:

$$D(u_0^1) + \alpha i \omega_k^0 u_0^1 = -\alpha i \omega_k^1 \psi_k. \tag{8}$$

Die homogene Gleichung in (8) ist die Differentialgleichung des ungestörten Problems, ihre Lösung ist also ψ_k. Soll daher (8) überhaupt eine Lösung besitzen, so muß die rechte Seite von (8) orthogonal zu ψ_k sein. Das ist aber für $\omega_k^1 \neq 0$ nicht möglich. Es muß also $\omega_k^1 = 0$ gesetzt werden. Wir erhielten so das bekannte Resultat, daß in erster Näherung durch das Licht keine Verlagerung und (bei mehrfachen Eigenwerten) keine Aufspaltung der Eigenwerte bewirkt wird. Man sieht auch sofort, daß

$$u_0^1 = c_0^1 \psi_k. \tag{9}$$

Dieses Glied entspricht bekanntlich den freien Schwingungen in der Dispersionstheorie.

2. $n = 1$ und $n = -1$. (6) liefert dann:

$$\left.\begin{aligned} D(u_1^1) \quad + \alpha i(\omega_k^0 + \omega) u_1^1 \quad &= \frac{\partial \psi_k}{\partial z} e^{-ikz}, \\ D(u_{-1}^1) + \alpha i(\omega_k^0 - \omega) u_{-1}^1 &= \frac{\partial \psi_k}{\partial z} e^{+ikz}. \end{aligned}\right\} \tag{8'}$$

Das sind die bekannten Differentialgleichungen der Dispersionstheorie†. Ihre Lösung ist gegeben durch:

$$u_{\pm 1}^1 = \sum_l B_{kl}^{\pm} \psi_l, \tag{10}$$

wobei

$$B_{kl}^{\pm} = \frac{h}{8\pi^2 m} \frac{A_{kl}^{\pm}}{\nu_{kl} \pm \nu}, \quad \nu_{kl} = \frac{E_k - E_l}{h}; \quad A_{kl}^{\pm} = \int \psi_l^* \frac{\partial \psi_k}{\partial z} e^{\mp ikz} \, d\tau. \tag{11}$$

3. $|n| > 1$. In diesem Falle erhalten wir aus (6):

$$D(u_n^1) + \alpha i(\omega_k^0 + n\omega) u_n^1 = 0,$$

also gemäß den bei $\mu = 0$ gemachten Voraussetzungen ist:

$$u_n^1 = 0 \quad \text{für} \quad |n| > 1.$$

Wir finden somit mit unseren Annahmen die Resultate der gewöhnlichen Dispersionstheorie bestätigt.

c) $\mu = 2$ (*zweite Näherung*). Allgemein erhalten wir für $\mu = 2$ aus (6):

$$\begin{aligned} D(u_n^2) + \alpha i(\omega_k^0 + n\omega) u_n^2 &= \frac{\partial u_{n-1}^1}{\partial z} e^{-ikz} + \frac{\partial u_{n+1}^1}{\partial z} e^{+ikz} \\ &- \alpha i \omega_k^2 u_n^0 - \delta\left[\tfrac{1}{2} u_n^0 + \tfrac{1}{4}(u_{n-2}^0 e^{-2ikz} + u_{n+2}^0 e^{+2ikz}\right]. \end{aligned} \tag{12}$$

† Vgl. A. Sommerfeld, l. c. S. 195.

Wir betrachten hier gesondert die Fälle: 1. $n = 0$, 2. $n = \pm 1$, 3. $n = \pm 2$, 4. $|n| > 2$.

1. $n = 0$. In diesem Falle gibt (12), wenn wir die Abkürzung

$$\varepsilon = \tfrac{1}{2}\,\delta + \alpha i \omega_k^2 \tag{12'}$$

einführen, die Gleichung:

$$D\,(u_0^2) + \alpha\, i\, \omega_k^0\, u_0^2 = \frac{\partial u_{-1}^1}{\partial z}\, e^{-ikv} + \frac{\partial u_{+1}^1}{\partial z}\, e^{+ikv} - \varepsilon\, \psi_k. \tag{13}$$

Es tritt uns hier ähnlich wie in (8) eine Lösungsbedingung für u_0^2 entgegen, die ε und damit ω_k^2, d. h. die Größe der Eigenwertstörung zweiter Ordnung, bestimmt. Im allgemeinen Falle eines mehrfachen Eigenwertes E_k bestimmt diese Lösungsbedingung auch das der Störung angepaßte Eigenfunktionensystem. Die Eigenwertstörung soll im nächsten Abschnitt bestimmt werden.

2. $n = \pm 1$. (12) liefert dann:

$$D\,(u_{\pm 1}^2) + \alpha\, i\,(\omega_k^0 \pm \omega)\, u_{\pm 1}^2 = c_0^1\, \frac{\partial\, \psi_k}{\partial z}\, e^{\mp ikv}.$$

Das sind aber die uns schon bekannten Differentialgleichungen für $u_{\pm 1}^1$, nur enthält die rechte Seite noch den Faktor c_0^1. Es ist daher

$$u_{\pm 1}^2 = c_0^1\, u_{\pm 1}^1. \tag{14}$$

3. $n = \pm 2$. Aus (12) folgt dann:

$$D\,(u_{\pm 2}^2) + \alpha\, i\,(\omega_k^0 \pm 2\omega)\, u_{\pm 2}^2 = \frac{\partial\, u_{\pm 1}^1}{\partial z}\, e^{\mp ikv} - \delta\, \tfrac{1}{4}\, \psi_k\, e^{\mp 2ikv}. \tag{15}$$

Da $\omega_k^0 \pm 2\omega$, wie vorausgesetzt, kein Eigenwert der homogenen Gleichung ist, so hat man (15) nach demselben Schema wie (8') zu lösen. Man erhält sofort

$$u_{\pm 2}^2 = \sum_r C_{kr}^{\pm}\, \psi_r, \tag{16}$$

wobei

$$C_{kr}^{\pm} = \frac{1}{\alpha i}\, \frac{\int \frac{\partial\, u_{\pm 1}}{\partial z}\, e^{\mp ikv}\, \psi_r^*\, d\tau - \delta\, \frac{1}{4} \int \psi_k\, \psi_r^*\, e^{\mp 2ikv}\, d\tau}{\omega_k - \omega_r \pm 2\omega}.$$

Wir führen

$$Q_{kr}^{\pm} = \int \psi_k\, \psi_r^*\, e^{\mp 2ikv}\, d\tau \tag{16'}$$

ein, setzen für $u_{\pm 1}^1$ die in (10) und (11) gefundenen Werte und erhalten so:

$$C_{kr}^{\pm} = \frac{h}{8\pi^2 m} \left\{ \frac{h}{8\pi^2 m} \sum_l \frac{A_{kl}^{\pm}\, A_{lr}^{\pm}}{(\nu_{kl} \pm \nu)\,(\nu_{kr} \pm 2\nu)} - \delta\, \frac{1}{4}\, \frac{Q_{kr}^{\pm}}{\nu_{kr} \pm 2\nu} \right\}. \tag{17}$$

Bemerkenswert ist der im Nenner auftretende Faktor $\nu_{kr} + 2\nu$. Er bewirkt, daß $\nu = -\frac{1}{2}\,\nu_{kr}$ eine Resonanzstelle ist, bei der die zu E_r gehörige Eigen-

schwingung ψ_r besonders stark angeregt wird. Das ist aber nach unseren vorherigen Überlegungen einleuchtend, denn korpuskular gesprochen steuern hier zwei Photonen die zum Übergang in den r-ten Quantenzustand erforderliche Energie bei.

4. $|n| > 2$. Es verschwindet dann die rechte Seite von (12) und es wird:

$$D(u_n^2) + \alpha i(\omega_k^0 + n\omega) u_n^2 = 0.$$

Folglich ist wegen unserer Voraussetzungen:

$$u_n^2 = 0 \quad \text{für} \quad |n| > 2.$$

Zusammengefaßt erhalten wir also:

$$u = (u_0^0 + \lambda u_0^1 + \lambda^2 u_0^2) e^{i\bar{\omega}_k t} + \lambda u_1^1 (1 + \lambda c_0^1) e^{i(\overline{\omega_k} + \omega)t}$$
$$+ \lambda u_{-1}^1 (1 + \lambda c_0^1) e^{i(\bar{\omega}_k - \omega)t} + \lambda^2 u_2^2 e^{i(\bar{\omega}_k + 2\omega)t} + \lambda^2 u_{-2}^2 e^{i(\overline{\omega_k} - 2\omega)t}. \quad (18)$$

III. Bestimmung der Eigenwertstörung.

Wir greifen auf die Gleichung (13) zurück. Die schon erwähnte Lösungsbedingung für u_0^2 lautet:

$$\int \frac{\partial u_{-1}^1}{\partial z} e^{-iky} \psi_k^* d\tau + \int \frac{\partial u_{+1}^1}{\partial z} e^{+iky} \psi_k^* d\tau - \varepsilon = 0, \quad (19)$$

oder umgeformt nach dem Gaußschen Satz:

$$\varepsilon = -\int (u_{-1}^1 e^{-iky} + u_{+1}^1 e^{+iky}) \frac{\partial \psi_k^*}{\partial z} d\tau. \quad (19')$$

Setzen wir für u_{-1}^1 und u_{+1}^1 die in (10) und (11) gefundenen Werte ein, so geht (19′) über in:

$$\varepsilon = -\frac{h}{8\pi^2 m} \sum_l \left\{ \frac{|A_{kl}^+|^2}{\nu_{kl} + \nu} + \frac{|A_{kl}^-|^2}{\nu_{kl} - \nu} \right\}. \quad (20)$$

Wir wollen die Eigenwertstörung zweiter Ordnung nur in erster Näherung bestimmen, setzen deshalb, um $A_{kl}^{\pm}$ zu bestimmen, in (11) für $e^{\mp iky} = 1$. Dann ist bekanntlich†:

$$A_{kl}^+ = A_{kl}^- = \frac{4\pi^2 m}{h} \nu_{kl} (z)_{kl},$$

wenn wir mit $(z)_{kl}$ die Elemente der z-Koordinatenmatrix bezeichnen. Folglich ist:

$$\varepsilon = -\frac{4\pi^2 m}{h} \sum_l \frac{\nu_{kl}^2}{\nu_{kl}^2 - \nu^2} |(z)_{kl}|^2.$$

† A. Sommerfeld, l. c. S. 203.

Durch eine einfache Umformung bei Berücksichtigung des f-Summensatzes erhalten wir:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} - \frac{4\pi^2 m}{h} \nu^2 \sum_l \frac{\nu_{kl}}{\nu_{kl}^2 - \nu^2} |(z)_{kl}|^2.$$

Wenn wir noch in (12′) $\delta = 1$ setzen, so wird:

$$\omega_k^2 = -\pi \nu^2 \sum_l \frac{\nu_{kl}}{\nu_{kl}^2 - \nu^2} |(z)_{kl}|^2$$

und die Energiestörung durch

$$\bar{E}_k - E_k = \eta_k = \frac{h}{2\pi} \lambda^2 \omega_k^2 = \frac{2\pi^2 e^2}{h c^2} a^2 \nu^2 \sum_l \frac{\nu_{kl}}{\nu_{kl}^2 - \nu^2} |(z)_{kl}|^2 \quad (21)$$

gegeben. Wenn wir schließlich statt a die Amplitude b des elektrischen Vektors vermittelst $a = b/k$ einführen und ν_{kl} durch $-\nu_{lk}$ ersetzen, so wird

$$\eta_k = -\frac{e^2}{2h} b^2 \sum_l \frac{\nu_{lk}}{\nu_{lk}^2 - \nu^2} |(z)_{lk}|^2. \quad (21')$$

Es ist aber bekanntlich das bei der Streuung induzierte elektrische Moment $\mathfrak{M}$ gegeben durch:

$$\mathfrak{M} = \frac{2e^2}{h} \sum_l \frac{\nu_{lk}}{\nu_{lk}^2 - \nu^2} |(z)_{lk}|^2 \mathfrak{E}$$

und somit:

$$(\mathfrak{M}\mathfrak{E}) = \frac{2e^2}{h} \sum_l \frac{\nu_{lk}}{\nu_{lk}^2 - \nu^2} |(z)_{lk}|^2 \mathfrak{E}^2$$

und wegen $\mathfrak{E}^2 = b^2 \sin^2 \omega t$ erhalten wir durch zeitliche Mittelwertbildung:

$$\overline{(\mathfrak{M}\mathfrak{E})} = \frac{e^2}{h} b^2 \sum_l \frac{\nu_{lk}}{\nu_{lk}^2 - \nu^2} |(z)_{lk}|^2.$$

Ein Vergleich mit (21′) zeigt sofort, daß

$$\eta_k = -\tfrac{1}{2} \overline{(\mathfrak{M}\mathfrak{E})}. \quad (22)$$

Aus dieser Relation läßt sich sofort auf die Ursache der Eigenwertstörung schließen: es handelt sich hier um einen durch ein zeitlich periodisches Feld bewirkten quadratischen Starkeffekt. Für ein zeitlich konstantes elektrisches Feld geht ja (21′) in die in diesem Falle geltende Eigenwertstörung* über, wenn man beachtet, daß dann $\nu = 0$ zu setzen ist und der Faktor $\frac{1}{2}$ bei der zeitlichen Mittelwertbildung nun zu entfallen hat**.

Im Falle eines nicht kugelsymmetrischen Ausgangszustandes tritt auch bei uns, wie beim quadratischen Starkeffekt, eine Aufhebung der Richtungsentartung ein, aber mit dem Unterschied, daß beim Starkeffekt die Energiewerte noch immer doppelt bleiben, im Dispersionsfalle dagegen,

* Handb. d. Phys., Bd. XXIII, S. 95; vgl. auch J. Frenkel, Einführung in die Wellenmechanik, S. 260. Berlin 1929.

** Eine solche Eigenwertstörung findet auch im Falle nicht linear polarisierten Lichtes statt und ist dann ebenfalls der Strahlungsdichte proportional (Anm. b. d. Korr.).

wie an anderer Stelle gezeigt werden soll, die Entartung vollständig aufgehoben wird, sofern man die Phasenänderung des Lichtes innerhalb der Atomdimensionen berücksichtigt. Die bei uns auftretende Verlagerung der Eigenwerte dürfte sich gemäß (21′) in einer einseitigen, der Strahlungsdichte proportionalen Verbreiterung der Ramanfrequenzen äußern. Ihre Größe wird in charakteristischer Weise durch das Auftreten der Resonanznenner in (21′) mitbestimmt.

IV. Die Ausstrahlung.

Wir wollen in diesem Abschnitt die Frage beantworten, ob eine kohärente Streustrahlung mit der Frequenz 2ν zu erwarten ist. Diese Frage wird dadurch nahegelegt, daß, wie wir gleich sehen werden, ein Teil der Ladungs- und Stromdichte des gestörten Atoms mit dieser Frequenz 2ν schwingt. Die kohärente Streustrahlung entsteht nun im allgemeinen durch Interferenz der einfallenden Lichtwelle mit den von allen Atomen des Mediums ausgestrahlten Sekundärwellen†. In unserem Falle wäre die 2ν-Welle eine reine Sekundärwelle, da die Schwingungen mit der Doppelfrequenz 2ν erst im Medium angeregt werden. Nun kommt wegen der Interferenz für die kohärente Streustrahlung nur das von gewissen Momenten ausgestrahlte Licht in Betracht: so wird die Dipolstrahlung durch die senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung des Lichtes schwingenden Momente und die Quadrupolstrahlung durch die im wellenoptischen Anhang berechneten Größen bestimmt.

1. Ladungs- und Stromdichteverteilung. Den mit der Kreisfrequenz 2ω schwingenden Teil der Ladungsdichte ϱ erhält man ohne weiteres aus (18), wenn man in dem Produkt uu^* Glieder mit höheren Potenzen als λ^2 vernachlässigt zu:

$$\varrho_{2\omega} = e\lambda^2 \{(u_0^{0*} u_2^2 + u_0^0 u_{-2}^{2*} - u_{+1}^1 u_{-1}^{1*})\, e^{2i\omega t} + (u_0^0 u_2^{2*} + u_0^{0*} u_{-2}^2 - u_{+1}^{1*} u_{-1}^1)\, e^{-2i\omega t}\}. \quad (23)$$

Wir setzen für die u_μ^ν die früher hergeleiteten Werte, beachten, daß das zweite Glied in (23) konjugiert komplex zum ersten ist und erhalten, wenn wir alle Eigenfunktionen ψ_ν reell voraussetzen:

$$\varrho_{2\omega} = 2e\lambda^2 \Re\mathrm{e}\left\{\left[\left(\frac{h}{8\pi^2 m}\right)^2 \sum_r \sum_l \left(\frac{1}{(\nu_{kl}+\nu)(\nu_{kr}+2\nu)} + \frac{1}{(\nu_{kl}-\nu)(\nu_{kr}-2\nu)}\right) A_{kl}^+ A_{lr}^+ \psi_k \psi_r - \left(\frac{h}{8\pi^2 m}\right)^2 \sum_r \sum_l \frac{A_{kl}^+ A_{kr}^+}{(\nu_{kl}+\nu)(\nu_{kr}-2\nu)} \psi_l \psi_r - \delta \frac{1}{2} \frac{h}{8\pi^2 m} \sum_r \frac{\nu_{kr}}{\nu_{kr}^2 - \nu^2} Q_{kr}^+ \psi_k \psi_r\right] e^{2i\omega t}\right\}. \quad (23')$$

† P. P. Ewald (Münchener Diss.), Göttingen 1912; W. Esmarch, Ann. d. Phys. **42**, 1257, 1913; L. Natanson, Bull. int. Acad. Polon. (A) 1914, S. 1, 335; 1916, S. 221.

Um den zur Berechnung der Quadrupolstrahlung notwendigen Stromdichtevektor zu finden, gehen wir in bekannter Weise vor: wir berechnen aus (1) $\partial u/\partial t$, multiplizieren die hierfür gefundene Gleichung mit u^*, addieren die dazu konjugiert komplexe und können die so erhaltene Identitat als Kontinuitätsgleichung der Elektrizität auffassen, wenn:

$$\mathfrak{J} = \frac{eh}{4\pi i m}\left(u\,\mathrm{grad}\,u^* - u^*\,\mathrm{grad}\,u - \frac{4\pi i e}{hc}\mathfrak{A}\,u\,u^*\right) \tag{24}$$

als der Stromdichtevektor definiert wird†. Für unsere Zwecke, wo $\mathfrak{A} = \mathfrak{A}_x\,(y, t)$, wird es bequem sein, $\mathfrak{J}$ als

$$\mathfrak{J} = \mathfrak{J}_1 + \mathfrak{k}\,S$$

darzustellen, wo $\mathfrak{k}$ den Einheitsvektor in der z-Richtung bedeutet und

$$\mathfrak{J}_1 = \frac{eh}{4\pi i m}\,(u\,\mathrm{grad}\,u^* - u^*\,\mathrm{grad}\,u)$$

$$S = \frac{eh}{4\pi i m}\,2.\left(-\frac{2\pi i e}{hc}\mathfrak{A}_x\right)u\,u^*$$

ist.

2. Dipolstrahlung. Für die kohärente Dipolstrahlung sind die Momente

$$M_q = \int q\,\varrho\,d\tau, \qquad q = \begin{cases} z \\ x \end{cases}$$

maßgebend. Wir haben dann entsprechend (23')

$$\text{a) } A^+_{kl}\,A^+_{lr}\,(q)_{kr}, \quad \text{b) } A^+_{kl}\,A^+_{kr}\,(q)_{lr}, \quad \text{c) } Q^+_{kr}\,(q)_{kr},$$

zu untersuchen. Wir zeigen, daß diese Produkte für $q = z$ oder x verschwinden. Wir beschäftigen uns zunächst mit a). Wir müssen jetzt aber die Phasenänderung des Lichtes im Atom berücksichtigen und erhalten für A^+_{kl} aus (11) durch eine Gaußsche Transformation bei Berücksichtigung der Kontinuitätsgleichung der Elektrizität††:

$$A^+_{kl} = \frac{4\pi^2 m}{h}\,\nu_{kl}\left[(z)_{kl} - \frac{ik}{2}\,(yz)_{kl}\right]$$

und ebenso:

$$A^+_{lr} = \frac{4\pi^2 m}{h}\,\nu_{lr}\left[(z)_{lr} - \frac{ik}{2}\,(yz)_{lr}\right],$$

wobei

$$(\xi\,\eta)_{\mu\nu} = \int \psi_\mu\,\xi\,\eta\,\psi^*_\nu\,d\tau.$$

Für das Produkt in a) kommen mit Rücksicht darauf, daß nach A. Rubinowicz zwischen zwei vorgegebenen Termen stets entweder

† Vgl. auch Ivar Waller, ZS. f. Phys. **51**, 213, 1928.

†† A. Rubinowicz, ebenda **61**, 338, 1930.

nur ein Dipol- oder nur ein Quadrupolübergang stattfinden kann*, nur die beiden folgenden Möglichkeiten in Betracht:

$$\alpha)\ (z)_{kl}\cdot(yz)_{lr}\cdot(q)_{kr}, \qquad \beta)\ (yz)_{kl}\cdot(z)_{lr}\cdot(q)_{kr}.$$

Wir wählen für das folgende z als Polarachse, setzen also

$$x = r\cos\vartheta\cos\varphi, \quad y = r\sin\vartheta\sin\varphi, \quad z = r\cos\vartheta.$$

Mit Rücksicht darauf, daß die Eigenfunktionen als reell vorausgesetzt wurden, ist ihre Abhängigkeit vom Azimut φ durch $\begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix} m\varphi$ gegeben. Da der Zustand k kugelsymmetrisch angenommen wurde, so muß der Zustand l von φ unabhängig sein, damit $(z)_{kl} \neq 0$ ist. Soll zugleich $(yz)_{lr} \neq 0$ sein, so muß die zum Zustand r gehörige Eigenfunktion die Form $\psi_r = f(r, \vartheta)\sin\varphi$ haben. Dann folgt aber aus der Orthogonalität der trigonometrischen Funktionen, daß $(x)_{kr} = 0$ und $(z)_{kr} = 0$ ist. Ganz dieselbe Überlegung gilt für β). Der Fall b) läßt sich leicht auf a) zurückführen.

Ebenso verschwindet das in c) auftretende Produkt, denn entwickeln wir Q^+_{kr}, so ist:

$$Q^+_{kr} = \delta_{kr} - 2ik\,(y)_{kr} - k^2\,(y^2)_{kr}.$$

Das erste Glied dieser Entwicklung kommt überhaupt nicht in Betracht, für dieses Glied verschwindet ja der Zähler im dritten Gliede von $\varrho_{2\omega}$; für das zweite Glied ist wegen der Orthogonalität der trigonometrischen Funktionen $(y)_{kr}(q)_{kr} = 0$ für $q = z$ oder x und schließlich ist auch wegen der A. R. $(y^2)_{kr}\cdot(q)_{kr} = 0$.

Es verschwinden also die für die kohärente Streustrahlung von der Frequenz 2ν in Betracht kommenden Dipolmomente. Das mit der Frequenz 2ν schwingende Dipolmoment liegt in der y-Achse (Fortpflanzungsrichtung des einfallenden Lichtes) und kann nur bei merklichen Inhomogenitäten des dispergierenden Mediums Anlaß zu einer Streustrahlung mit der Frequenz 2ν geben.

Wir haben hier vorausgesetzt, daß der ungestörte Zustand kugelsymmetrisch ist — das erhaltene Resultat gilt aber auch, wenn wir von angeregten Zuständen ausgehen. Schließlich bemerken wir, daß in dem von uns betrachteten Falle es natürlich gleichgültig ist, ob die ψ_l und ψ_r in der φ-Koordinate reell oder komplex angenommen werden; wir haben sie der Bequemlichkeit halber reell gewählt.

---

* A. Rubinowicz, ZS. f. Phys. **65**, 662, 1930. Diese Tatsache soll im folgenden als die Ausschließungsregel (A. R.) bezeichnet werden.

3. Die Quadrupolstrahlung. Wie im wellenoptischen Anhang näher ausgeführt [siehe die dortige Formel (A. 3)], wird die kohärente Quadrupolstrahlung durch die folgenden Größen bestimmt:

$$B_y^z = \int y\,\mathfrak{J}_z\,d\tau, \qquad B_y^x = \int y\,\mathfrak{J}_x\,d\tau.$$

Wir wollen nun die in $\mathfrak{J}$ eingehenden Größen $\mathfrak{J}_1$ und S näher ausrechnen, wobei wir nur den mit der Doppelfrequenz schwingenden Teil beachten wollen. Wenn ξ irgendeine Koordinatenrichtung (x, y oder z) bedeutet, so ist wegen (24′) und (18):

$$\mathfrak{J}_{1\,\xi}^{2\,\omega} = \frac{e\,h}{4\,\pi\,i\,m}\,\lambda^2\,2\,i\,\mathfrak{Im}\Big\{\Big(u_0^0\frac{\partial}{\partial\xi}u_{-2}^{2\,*} - u_{-2}^{2\,*}\frac{\partial}{\partial\xi}u_0^0 - u_0^{0\,*}\frac{\partial}{\partial\xi}u_2^2 + u_2^2\frac{\partial}{\partial\xi}u_0^{0\,*} + u_{-1}^{1\,*}\frac{\partial}{\partial\xi}u_1^1 - u_1^1\frac{\partial}{\partial\xi}u_{-1}^{1\,*}\Big)\,e^{2\,i\,\omega\,t}\Big\}$$

Nach Einsetzen der Werte für die u_μ^ν wird:

$$\mathfrak{J}_{1\,\xi}^{2\,\omega} = \frac{e\,h}{4\,\pi\,i\,m}\,\lambda^2\,2\,i\,\mathfrak{Im}\Big\{\Big[\sum_r (C_{kr}^{-\,*} - C_{kr}^{+})\Big(\psi_k\frac{\partial}{\partial\xi}\psi_r - \psi_r\frac{\partial}{\partial\xi}\psi_k\Big) + \sum_l\sum_r B_{kl}^{-\,*}\,B_{kr}^{+}\Big(\psi_l\frac{\partial}{\partial\xi}\psi_r - \psi_r\frac{\partial}{\partial\xi}\psi_l\Big)\Big]\,e^{i\,\omega\,t}\Big\},$$

wobei

$$C_{kr}^{-\,*} - C_{kr}^{+} = \Big(\frac{h}{8\,\pi^2\,m}\Big)^2\sum_l\Big(\frac{1}{(\nu_{kl}-\nu)(\nu_{kr}-2\,\nu)} - \frac{1}{(\nu_{kl}+\nu)(\nu_{kr}+2\,\nu)}\Big)\,A_{kl}^{+}\,A_{lr}^{+} + \delta\,\frac{h}{8\,\pi^2\,m}\,\frac{\nu}{\nu_{kr}^2 - 4\,\nu^2}\,Q_{kr}^{+}$$

ist. Für den Anteil von E_y^ξ, der von $\mathfrak{J}_1$ herrührt, sind also die folgenden Produkte maßgebend:

a) $A_{kl}^{+}\,A_{lr}^{+}\,(y\,\xi)_{kr}$, b) $Q_{kr}^{+}\,(y\,\xi)_{kr}$, c) $A_{kl}^{+}\,A_{kr}^{+}\,(y\,\xi)_{lr}$.

Um zu zeigen, daß sie für $\xi = x$ oder z verschwinden, genügt es hinzuweisen, daß wir jetzt in A_{kl}^{+}, A_{lr}^{+} und A_{kr}^{+} wegen der A. R. nur das erste Glied ihrer Reihenentwicklung nach Potenzen von $k = \frac{2\,\pi\,\nu}{c}$ benutzen können; es folgt aber aus den bei der Dipolstrahlung gemachten Überlegungen, daß

$$(z)_{kl}\,(z)_{lr}\,(y\,\xi)_{kr} = 0, \quad (z)_{kl}\,(z)_{kr}\,(y\,\xi)_{kr} = 0, \quad \xi = \begin{cases} x \\ z \end{cases},$$

ebenso wie, daß

$$(-2\,i\,k\,(y)_{kr} - k^2\,(y^2)_{kr})\,(y\,\xi)_{kr} = 0.$$

In diesem letzten Ausdruck verschwindet im Produkt das erste Glied wegen der A. R., das zweite wegen der Orthogonalität der trigonometrischen Funktionen.

Wir haben noch den Einfluß von kS auf B_y^z zu bestimmen. Von dem in S auftretenden uu^* brauchen wir nur die erste Näherung zu berücksichtigen, da $\left(-\frac{2\pi ie}{hc}\mathfrak{A}_z\right)$ schon λ enthält. Ferner brauchen wir von uu^* nur den Teil zu berücksichtigen, der mit ω schwingt. Man erhält so:

$$S_{2\omega} = \frac{eh}{4\pi im}\lambda^2 2i\,\mathfrak{Im}\{(u_0^0{}^* u_1^1 - u_0^0 u_{-1}^{1*})\, e^{i(2\omega t - ky)}\}.$$

Der von S herrührende Teil des B_y^z ist durch $\int y S_{2\omega}\, d\tau$ gegeben; um ihn zu untersuchen, haben wir gemäß (10) und (11)

$$A_{kl}\cdot\int y\,\psi_k\,\psi^* e^{-iky}\,d\tau$$

zu bilden. Dieses Produkt verschwindet aber, denn entwickeln wir darin das zweite Glied, so ist wegen unserer früheren Überlegungen (A. R. und Orthogonalität der trigonometrischen Funktionen) klar, daß

$$A_{kl}\left[(y)_{kl} - ik(y^2)_{kl} - \frac{k^2}{2}(y^3)_{kl}\right] = 0,$$

was gleichbedeutend mit dem Verschwinden des untersuchten Produktes in der von uns betrachteten Näherung ist.

Es verschwindet also auch die kohärente Quadrupolstrahlung von der Frequenz 2ν. Natürlich wird es auch hier nicht verschwindende Quadrupolmomente geben, die jedoch aus wellenoptischen Gründen keinen Beitrag zur kohärenten Streustrahlung liefern.

V. Wellenoptischer Anhang.

Wir wollen in diesem Abschnitt einen Ausdruck für das elektromagnetische Feld einer Schicht kohärent schwingender Quadrupole in genügend weiter Entfernung von dieser Schicht finden.

Der Aufpunkt liege in der y-Achse in der Entfernung y_0 von der Schicht, die selbst die ganze xz-Ebene bedecke.

Das Vektorpotential einer mit der Frequenz ν schwingenden Quadrupollichtquelle in der Entfernung r ist gegeben durch:

$$\mathfrak{A} = \frac{ik}{c}\frac{e^{-ikr}}{r}\int \mathfrak{Z} r_1 \cos\chi\, d\tau_1,$$

wo χ den Winkel zwischen r und r_1 bedeutet und $k = \frac{2\pi\nu}{c}$. Unsere Quadrupollichtquelle befinde sich im Punkte $P(x_0 z_0)$ der Schicht. Wir legen durch diesen Punkt ein Achsenkreuz (x', y', z') parallel x, y, z. Es ist dann $x = x' + x_0$, $y = y'$, $z = z' + z_0$. Unser Aufpunkt $Q(0, y_0, 0)$

hat jetzt im gestrichenen System die Koordinaten $Q^1(-x_0, y_0, -z_0)$. Im gestrichenen Koordinatensystem drücken sich nun die Komponenten von $\mathfrak{A}$ einfach aus. Es ist

$$\mathfrak{A}_\xi = \frac{ik}{c}\,\frac{e^{-ikr}}{r^3}\,(x'\,B_x^\xi + y'\,B_y^\xi + z'\,B_z^\xi)^*,$$

wenn ξ irgendeine Koordinatenrichtung und

$$B_\eta^\xi = \int \eta_1\,\mathfrak{I}_\xi\,d\tau_1$$

bedeutet. Nun berechnet sich der elektrische Vektor einer Multipollichtquelle zu:

$$\mathfrak{E} = \frac{ik}{r^3}\,(\mathfrak{r}\,(\mathfrak{r}\,\mathfrak{A}) - r^2\,\mathfrak{A}),$$

oder explizit geschrieben:

$$\mathfrak{E}_x = -\frac{k^2}{c}\,\frac{e^{-ikr}}{r^4}\,\{-(y'^2+z'^2)(x'\,B_x^x + y'\,B_y^x + z'\,B_z^x)$$
$$+ x'\,y'\,(x'\,B_x^y + y'\,B_y^y + z'\,B_z^y) + x'\,z'\,(x'\,B_x^z + y'\,B_y^z + z'\,B_z^z)\}. \quad \text{(A. 1)}$$

$\mathfrak{E}_y$ und $\mathfrak{E}_z$ folgen daraus durch zyklische Vertauschungen. Es ist nun bequem, die gesamte Wirkung von vier bezüglich des Aufpunktes symmetrisch gelegenen Quadrupolen zu betrachten: es sind dies die Multipole in den Punkten: $P_1(x_0, z_0)$, $P_2(-x_0, z_0)$, $P_3(-x_0, -z_0)$, $P_4(x_0, -z_0)$. Der Aufpunkt Q hat dann in den diesen vier Punkten zugeordneten Systemen die Koordinaten $Q^1(-x_0, y_0, -z_0)$, $Q^2(x_0, y_0, -z_0)$, $Q^3(x_0, y_0, z_0)$, $Q^4(-x_0, y_0, z_0)$; diese Koordinaten haben wir der Reihe nach in (A. 1) für x', y', z' einzusetzen. Die Summierung ergibt dann als gesamte Wirkung der vier Quadrupole:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{E}_x^4 &= \frac{4k^2}{c}\,\frac{e^{-ikr}}{r^4}\,y_0\,\{r^2\,B_y^x - x_0^2\,(B_x^y + B_y^x)\}.\\
\mathfrak{E}_y^4 &= -\frac{4k^2}{c}\,\frac{e^{-ikr}}{r^4}\,y_0\,\{x_0^2\,(B_x^x - B_y^y) + z_0^2\,(B_z^x - B_y^y)\},\\
\mathfrak{E}_z^4 &= \frac{4k^2}{c}\,\frac{e^{-ikr}}{r^4}\,y_0\,\{r^2\,B_y^z - z_0^2\,(B_y^y + B_z^y)\}.
\end{aligned}\right\} \quad \text{(A. 2)}$$

Die Wirkung der ganzen Schicht erhalten wir nun durch Integration von (A. 2) über das von der positiven x- und z-Achse eingeschlossene Viertel der x, z-Ebene. Wir führen zu dem Zweck Polarkoordinaten durch:

$$x_0 + iz_0 = \varrho\,e^{i\varphi}$$

---

* A. Rubinowicz, ZS. f. Phys. **61**, 338, 1930.

ein. Das Flächenelement df ist dann:

$$df = dx_0 dz_0 = \varrho d\varrho d\varphi = r dr d\varphi.$$

Wenn $N dy_0$ die der Flächeneinheit zukommende Anzahl von Quadrupolen bedeutet, so erhalten wir schließlich als Wirkung der ganzen Schicht:

$$\bar{\mathfrak{E}}_x = \frac{4k^2}{c} N dy_0 \cdot y_0 \{B_y^x I_1 - (B_x^y + B_y^z) I_2\},$$

$$\bar{\mathfrak{E}}_y = \frac{4k^2}{c} N dy_0 \cdot y_0 \{(B_x^x - B_y^y) I_2 + (B_z^z - B_y^y) I_3\},$$

$$\bar{\mathfrak{E}}_z = \frac{4k^2}{c} N dy_0 \cdot y_0 \{B_y^z I_1 - (B_y^z + B_z^y) I_3\},$$

wobei

$$I_1 = \int_0^{\pi/2} d\varphi \int_{y_0}^{\infty} \frac{e^{-ikr}}{r} dr; \quad I_2 = \int_0^{\pi/2} d\varphi \int_{y_0}^{\infty} \frac{x_0^2}{r^3} e^{-ikr} dr; \quad I_3 = \int_0^{\pi/2} d\varphi \int_{y_0}^{\infty} \frac{z_0^2}{r^3} e^{-ikr} dr.$$

Wir zeigen nun, daß I_2 und I_3 in erster Näherung verschwindet. Da $x_0^2 = \varrho^2 \cos^2\varphi$, $z_0^2 = \varrho^2 \sin^2\varphi$ und $\varrho^2 = r^2 - y_0^2$, so ist:

$$I_2 = I_3 = \frac{\pi}{4} \left\{ \int_{y_0}^{\infty} \frac{e^{-ikr}}{r} dr - y_0^2 \int_{y_0}^{\infty} \frac{e^{-ikr}}{r^3} dr \right\}.$$

Integriert man hier jedes der beiden Glieder partiell, vernachlässigt in der so erhaltenen Entwicklung Glieder, die schneller als $1/y_0$ verschwinden (diese Glieder würden keine ebenen Wellen mehr liefern), so sieht man gleich, daß

$$I_2 = I_3 = 0.$$

Es ist somit $\mathfrak{E}_y = 0$, wie zu erwarten war. Ebenso lösen wir I_1 und erhalten bei derselben Vernachlässigung:

$$I_1 = \frac{\pi}{2} \frac{(-1)}{(-ik)} \cdot \frac{1}{y_0} e^{-iky_0}$$

und somit:

$$\left.\begin{aligned} \bar{\mathfrak{E}}_x &= -\frac{2\pi ik}{c} B_y^x N dy_0 e^{-iky_0}, \\ \bar{\mathfrak{E}}_z &= -\frac{2\pi ik}{c} B_y^z N dy_0 e^{-iky_0}. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(A. 8)}$$

Lemberg, Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule, 24. April 1931*.

* Die Durchführung der vorliegenden Arbeit wurde mir durch die Gewährung eines staatlichen Stipendiums aus dem „Fond für Nationale Kultur" ermöglicht.

Bemerkungen zu meiner Arbeit „Die Schwingungen der Quarzlamelle".

Von **A. Lissütin** in Leningrad.

(Eingegangen am 25. März 1931.)

In der vorliegenden Arbeit werden die Schwingungen der Quarzlamelle gleichzeitig in zwei Richtungen untersucht. Hier werden wir unsere Betrachtungen über die rechteckige Lamelle auf anders geformte Lamellen erweitern.

In meiner Arbeit „Die Schwingungen der Quarzlamelle" * wurde eine Lösung der Gleichungen der Schwingungen einer rechtwinkligen Lamelle gefunden, die gleichzeitig in zwei Richtungen auftreten.

Auf die Lösung dieses Problems habe ich die Elastizitätsgleichungen

$$\left.\begin{aligned} \varrho\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= -\frac{\partial X_x}{\partial x}-\frac{\partial X_y}{\partial y}-\frac{\partial X_z}{\partial z},\\ \varrho\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} &= -\frac{\partial Y_x}{\partial x}-\frac{\partial Y_y}{\partial y}-\frac{\partial Y_z}{\partial z},\\ \varrho\frac{\partial^2 w}{\partial t^2} &= -\frac{\partial Z_x}{\partial x}-\frac{\partial Z_y}{\partial y}-\frac{\partial Z_z}{\partial z} \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

mit den Grenzbedingungen

$$\left.\begin{aligned} X_\nu &= X_x\cos\nu x + X_y\cos\nu y + X_z\cos\nu z,\\ Y_\nu &= Y_x\cos\nu x + Y_y\cos\nu y + Z_z\cos\nu z,\\ Z_\nu &= Z_x\cos\nu x + Z_y\cos\nu y + Z_z\cos\nu z \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

angewendet. In der Arbeit wurden unter Berücksichtigung des Hookeschen Gesetzes und der Konstanten des Quarzes folgende Bewegungsgleichungen abgeleitet:

$$\left.\begin{aligned} \varrho\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= c_{11}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}+\frac{1}{2}(c_{11}+c_{12})\frac{\partial^2 v}{\partial x\,\partial y},\\ \varrho\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} &= \frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}+c_{11}\frac{\partial^2 v}{\partial y^2}+\frac{1}{2}(c_{11}+c_{12})\frac{\partial^2 u}{\partial x\,\partial y}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Vorausgesetzt wurde für eine rechteckige Lamelle, daß an der Grenze keine Kräfte angreifen. Die Grenzbedingungen ergeben sich dann, in Deformationen ausgedrückt, aus (2).

---

* A. Lissütin, ZS. f. Phys. **59**, 265, 1930.

Hier werden wir uns nicht auf die rechteckige Lamelle beschränken und die Grenzbedingungen in der Form schreiben:

$$\left.\begin{aligned} 0 &= X_x \cos \nu x + X_y \cos \nu y, \\ 0 &= Y_x \cos \nu x + Y_y \cos \nu y. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Wenn wir $\cos \nu x$ und $\cos \nu y$ durch Division eliminieren und die Gleichung $X_y = Y_x$ berücksichtigen, so bekommen wir

$$X_x \cdot Y_y = X_y^2. \tag{4'}$$

Benutzt man die Tabelle der Konstanten des Quarzes*, so lassen sich die Grenzbedingungen für den Fall der ebenen Lamelle in der Form schreiben:

$$c_{11} c_{12} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + (c_{11}^2 + c_{12}^2) \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} + c_{11} c_{12} \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 = \frac{1}{4} (c_{11} - c_{12})^2 \left[\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 + 2 \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial x} + \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)^2\right]. \tag{4''}$$

Sucht man die Lösung der Gleichung (2) in der Form

$$u = A \cos \alpha x \sin \beta y e^{i \omega t},$$

$$v = -\frac{\alpha}{\beta} A \sin \alpha x \cos \beta y e^{i \omega t},$$

so folgen aus (4'') die Grenzbedingungen

$$\begin{aligned} c_{11} c_{12} A^2 \alpha^2 \sin^2 \alpha x \cos^2 \beta y - (c_{11}^2 + c_{12}^2) \alpha^2 A^2 \sin^2 \alpha x \sin^2 \beta y \\ + c_{11} c_{12} A^2 \alpha^2 \sin^2 \alpha x \sin^2 \beta y \\ = \frac{1}{4} (c_{11} - c_{12})^2 \left[\beta^2 A^2 \cos^2 \alpha x \cos^2 \beta y - 2 A^2 \alpha^2 \cos^2 \alpha x \cos^2 \beta y \right. \\ \left. + \frac{\alpha^4}{\beta^2} A^2 \cos^2 \alpha x \cos^2 \beta y\right] \end{aligned} \tag{5}$$

oder

$$\operatorname{tg}^2 \alpha x \operatorname{tg}^2 \beta y = -\frac{1}{2} \left[\frac{\beta}{\alpha} - \frac{\alpha}{\beta}\right]^2. \tag{5'}$$

Die linke π-Seite besteht aus positiven Größen, die rechte π-Seite aus negativen, deshalb müssen alle Glieder gleich Null sein, d. h.

$$\operatorname{tg} \alpha x \cdot \operatorname{tg} \alpha y = 0, \tag{a}$$

$$\frac{\beta}{\alpha} - \frac{\alpha}{\beta} = 0. \tag{b}$$

---

* $\begin{matrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & 0 & 0 \\ & c_{11} & c_{13} & -c_{14} & 0 & 0 \\ & & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & c_{44} & 0 & 0 \\ & & & & c_{44} & c_{14} \\ & & & & & \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}). \end{matrix}$

Die Bedingung (b) fordert, daß $\alpha^2 = \beta^2$. Um die Gleichung (a) zu erfüllen, muß einer der Faktoren gleich Null sein. Das ist aber nur dann der Fall, wenn die Lamelle rechteckig ist. Wenn $\operatorname{tg} \alpha a = 0$ bei $x = a$, und $\operatorname{tg} \beta b = 0$ bei $y = b$ gesetzt wird, so kann die Gleichung (b) erfüllt werden. Dann ist

$$\alpha = \frac{n\pi}{a}; \quad \beta = \frac{m\pi}{b},$$

also

$$\frac{n\pi}{a} = \pm \frac{m\pi}{b}.$$

Daraus ist unter anderem zu sehen, daß für eine nicht rechteckige Lamelle die Gleichung (a) nicht erfüllt sein kann, weil x und y auf der Grenze nicht konstant sind.

Leningrad, Physikalisches Institut der Universität.

Über die Teilabsorption von Röntgenquanten.

Von **A. J. Alichanow** und **L. A. Arzimowitsch** in Leningrad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. April 1931.)

Ein Röntgenstrahlbündel, das eine Schicht von Paraffin, Naphthalin, Graphit oder Wasser passiert hat, wurde spektrometrisch analysiert. Die Erscheinung der von B. B. Ray gefundenen Teilabsorption wurde, bei den benutzten Cu $K\alpha$-Quanten, nicht beobachtet.

In einer in „Nature" (Mai 1930) veröffentlichten Notiz hat B. B. Ray mitgeteilt, daß es ihm gelungen sei, eine neue Erscheinung zu beobachten. Diese Erscheinung besteht darin, daß in einem Bündel von Röntgenstrahlen, das durch Materie hindurchgegangen ist (in den Versuchen von B. B. Ray waren das Stoffe, die Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthielten), außer der Grundlinie noch längerwellige Satelliten vorhanden sind, die er durch spektrale Zerlegung des durchgegangenen Bündels mit einem Kalkspatkristall beobachten konnte. Die Frequenzen der Satelliten genügten mit einer Genauigkeit von 6 bis 8% der Beziehung

$$\nu_s = \nu_0 - \nu_k,$$

wo ν_s die Frequenz des Satelliten, ν_0 die der Grundlinie und ν_k die der K-Absorptionsgrenze des betreffenden Elements (C, O, N) bedeutet. In seiner ersten Notiz hat B. B. Ray diese Erscheinung als eine Streuung durch gebundene Elektronen aufgefaßt. Es ist bekannt, daß eine ähnliche Erscheinung von Bergen Davis und seinen Mitarbeitern bei Untersuchungen über die Streuung der Röntgenstrahlen entdeckt worden war. In den Davisschen Versuchen offenbarte sie sich in einer Feinstruktur der unverschobenen und der verschobenen Linien bei der Comptonstreuung. Spätere Arbeiten von Ehrenberg*, Coster**, Kast*** und anderen haben aber mit voller Sicherheit festgestellt, daß dieser Effekt nicht vorhanden ist (in jedem Falle bei großen Winkeln gegen die Richtung des Primärstrahles).

In einem folgenden Hefte**** der Nature hat Saligram Bhargava den Vorschlag gemacht, die von B. B. Ray entdeckte Erscheinung als eine Teilabsorption der Röntgenquanten aufzufassen. In der Richtung des Primärquants $h\nu_0$ breitet sich ein Quant $h\nu_s$ aus, das unter Verminderung

* ZS. f. Phys. **53**, 234, 1929.
** Nature, 10. August 1929.
*** ZS. f. Phys. **58**, 519, 1929.
**** Nature, 13. September 1930.

der Energie des auffallenden Quants durch den zur Anregung des Atoms nötigen Betrag $h\nu_k$ entstanden ist (Überführung des Elektrons auf die Peripherie des Atoms mit der Geschwindigkeit Null).

In seiner ausführlicheren Abhandlung in der Zeitschrift für Physik* schließt sich B. B. Ray ebenfalls dieser Auffassung an.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die Bedingungen, die für die Beobachtung dieses Effekts geeignet sind, näher zu untersuchen.

Bei der Beobachtung schwacher Satelliten von Linien im durchgehenden Strahlenbündel ist das Verhältnis der Intensitäten des Satelliten und des kontinuierlichen Untergrundes, von welchem er sich hervorheben soll, von größter Wichtigkeit.

Dieser Untergrund verdankt seinen Ursprung zwei Faktoren: erstens dem im Primärstrahl vorhandenen kontinuierlichen Spektrum der Antikathode und zweitens dem allgemeinen, durch die Streuung am Kristall hervorgerufenen Untergrunde. Eine einfache Rechnung zeigt, daß absolute Intensität eines bei der Absorption oder Streuung der Grundlinie entstehenden Satelliten proportional der Größe

$$de^{-\mu d}$$

ist, wo d die Dicke der absorbierenden Schicht und μ der lineare Absorptionskoeffizient für die betreffende Linie ist.

Das Maximum der Intensität des Satelliten wird bei einer Dicke der zu durchstrahlenden Schicht gleich $1/\mu$ erreicht (optimale Dicke). Da aber die Intensität des kontinuierlichen Spektrums in demselben Wellenlängenbereich proportional $e^{-\mu d}$ abnimmt, so wächst die Intensität des Satelliten relativ zum kontinuierlichen Spektrum proportional der Schichtdicke d. Die Vergrößerung der Dicke erweist sich aber als zweckmäßig nur bis zu einer bestimmten Grenze. Abgesehen von der Vergrößerung der Zeit, die für das Erhalten eines deutlichen Spektrogramms nötig ist, wird der Einfluß des durch den Kristall und die Luft gestreuten harten Anteils des Spektrums relativ immer mehr bemerkbar.

Demzufolge haben wir unsere Hauptversuche immer mit verschiedenen Dicken durchgeführt, von der optimalen an bis zu größeren Dicken. Der erwartete Effekt wurde kein einziges Mal beobachtet.

Als Röntgenstrahlenquelle diente eine Haddingröhre mit Kupferantikathode. Die Grundlinie für den gesuchten Effekt war Cu$K\alpha$. Die Aufnahmen wurden bei mittlerer Belastung der Röhre mit 18 mA bei 55 kV Scheitelspannung gemacht.

* ZS. f. Phys. **66**, 261, 1930.

Unsere ersten Versuche haben wir mit einem feststehenden Kalkspatkristall durchgeführt (wobei für die einzelnen Versuche verschiedene Kristalle verwendet wurden).

Folgende Stoffe wurden untersucht: Wasser in einer Schicht von 1 mm und 1,8 mm Dicke, Paraffin in Dicken von 2,5, 4 und 6,5 mm und Naphthalin in denselben Dicken. Der Absorber wird unmittelbar vor dem Spalt des Spektrographen befestigt. Der Abstand: Spalt–photographischer Film (Strahlenweg) betrug in der ersten Versuchsreihe 12 cm, in der zweiten 20 cm. Die Expositionszeit wurde so gewählt, daß auf dem Film das kon-

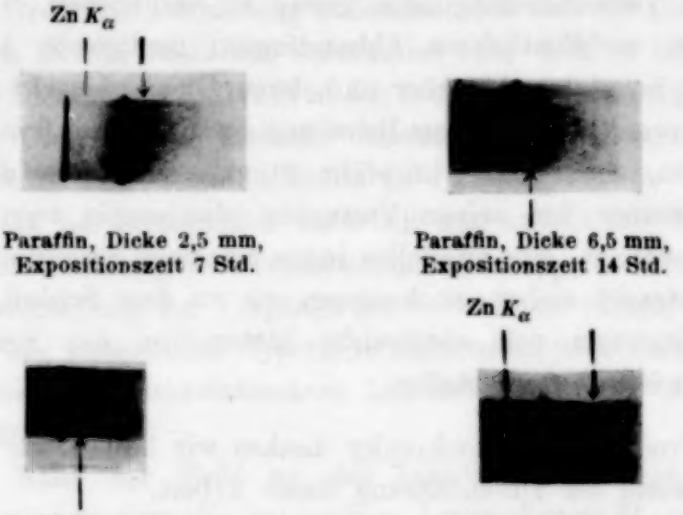


Fig. 1.

tinuierliche Spektrum deutlich hervortrat. Diese Zeit variierte in Abhängigkeit von der Absorberdichte zwischen 6 und 20 Stunden.

Ein Unterschied zwischen Aufnahmen mit und ohne Absorber konnte nicht festgestellt werden.

Wir konnten uns aber auf diese Versuche nicht beschränken, da auf allen Aufnahmen (mit Absorber ebenso wie ohne diesen) bei langen Expositionszeiten eine Reihe von Zusatzlinien hervortrat, deren Anzahl und Lage gänzlich durch die Beschaffenheit des im Spektrographen benutzten Kristalls bestimmt war.

Diese Tatsache führte uns zu der Überzeugung, daß ihr Auftreten ausschließlich durch die Fehler der Kristalloberfläche bedingt war; deshalb stellten wir unsere späteren Versuche mit einem geschwenkten Kristall an.

Der Schwenkungsbereich und die Größe des Kristalls waren so gewählt, daß bei gegebener Divergenz des Bündels die Linie fast im ganzen Winkelbereich reflektiert wurde. Der totale Abstand vom Spalt bis zum Film

betrug 24 cm. Der Kristall wurde so aufgestellt, daß beste Fokussierung erfolgte.

Die Versuche wurden mit Paraffin in Dicken von 2,5 und 6 mm, mit Wasser von 1 und 1,5 mm und Graphit mit 0,8 mm durchgeführt. Die Expositionszeiten variierten von 6 bis 16 Stunden.

Wie aus den beigefügten Spektrogrammen (Fig. 1) ersichtlich ist, ist auch in diesem Falle kein Unterschied zwischen den Aufnahmen mit und ohne Absorber vorhanden. Wir sind leider nicht imstande, die Bedingungen, unter denen B. B. Rays Versuche durchgeführt worden waren, mit unseren Versuchsbedingungen genau zu vergleichen, weil in keiner der von ihm veröffentlichten Abhandlungen genügende Angaben über die von ihm benutzten Absorber und deren Dicke gemacht sind. Wenn wir aber die von ihm angegebene Belastung der Röhre mit 8 mA und 25 kV, die Entfernung Spalt–Film ungefähr 30 cm, ebenso wie den Umstand, daß der Absorber bei seinen Versuchen gleichzeitig zwei (oder sogar drei) Stoffe enthielt, was zweifellos jeden einzelnen Satelliten vermindern sollte, in Betracht ziehen, so kommen wir zu dem Schluß, daß unsere Versuchsbedingungen voll ausgereicht hätten, um den von B. B. Ray beobachteten Effekt festzustellen.

Herrn Prof. Dr. P. J. Lukirsky danken wir bestens für die ständige Leitung während der Durchführung dieser Arbeit.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Staatsinstitut.

Nachschrift. Nachdem diese Arbeit abgeschlossen war, wurden uns die Arbeiten von R. C. Majumdar (Nature, 17. Jan. 1931), S. Bhargava und J. B. Mukerjie (Nature, 21. Febr. und 28. Febr. 1931) zugänglich, welche den von Ray beobachteten Effekt bestätigen, und gleichzeitig die Arbeiten von J. Thibaud (Journ. de phys., Febr. 1931) und G. A. Lindsay (Nature, 28. Febr. 1931), die zu demselben Resultat wie wir gekommen sind.

Über die Abnahme der Lichtgeschwindigkeit.

Von **Tokio Takéuchi** in Tôkyô.

(Eingegangen am 20. September 1930.)

Mit Hilfe des nichtstationären Linienelements des Weltalls wird die systematische zeitliche Änderung der Lichtgeschwindigkeit untersucht.

Im Jahre 1927 konnte auf Grund der Angabe verschiedener Messungen Gheury de Bray die Vermutung aufstellen, daß sich die Lichtgeschwindigkeit in den letzten 50 Jahren vermindert hat, d. h. es ergibt sich die Abnahme der Lichtgeschwindigkeit in den heutigen Messungen gegen frühere Messungen. Die mittlere jährliche Abnahme der Lichtgeschwindigkeit in den letzten 50 Jahren ist berechnet zu 4 km/sec*.

Der Effekt ist verständlich natürlich nur auf Grund der zeitlichen fortwährenden Änderung der Tensorkomponenten $g_{\mu\nu}$, welche zur physikalischen Beschreibung der Vorgänge des Weltalls notwendig sind. Wenn man eine ad hoc aufgestellte Hypothese nicht annehmen wollte, so könnte dies nur mittels des nichtstationären Linienelementes des Weltalls interpretiert werden.

In der Nähe der Erde sei das Linienelement eines kinetischen Weltalls, das von dem Tolmanschen Linienelement** praktisch beschreibbar ist,

$$ds^2 = -e^{kt}(dx^2 + dy^2 + dz^2) + c^2dt^2, \tag{1}$$

wo $2\pi/k$ und c bzw. die Konstante des Weltalls und die maximale Lichtgeschwindigkeit bedeuten. (1) ist nichts anderes als das Linienelement von de Sitter. Für die Bewegung des Lichtes gilt

$$ds = 0, \tag{2}$$

woraus die Lichtgeschwindigkeit

$$v = ce^{-\frac{1}{2}kt} \tag{3}$$

oder

$$\log_e v = \log_e c - \tfrac{1}{2}kt \tag{4}$$

abgeleitet wird.

Daher hat man die folgende Gleichung:

$$\frac{1}{v}\frac{dv}{dt} = -\frac{1}{2}k < 0, \tag{5}$$

---

* V. S. Vrkljan, ZS. f. Phys. **63**, 688, 1930.

** R. C. Tolman, Proc. Nat. Acad. Amer. **16**, 320, 1930.

durch welche die jährliche Abnahme der Lichtgeschwindigkeit in der Nähe der Erde gegeben ist.

Aus den astronomischen Beobachtungen der Rotverschiebung und der Massenverwandlung in Strahlung kommt

$$k \approx 10^{-10}/\text{Jahr}. \tag{6}$$

Also gibt (5) uns

$$-\frac{dv}{dt} \approx 3 \times 10^{10} \times \frac{1}{2} \times 10^{-10}\,\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}/\text{Jahr}. \tag{7}$$

Das vorliegende Ergebnis ist zu klein, um die Angabe von Gheury de Bray zu liefern. Aber man kann ersehen, daß die Abnahme der Lichtgeschwindigkeit als wirkliche Tatsache rückhaltslos anerkannt werden muß. Die obige Interpretation beruht auf der Tatsache der Verwandlung von Massen in Strahlung, nicht auf der Hypothese der zeitlichen Änderung der Materieverteilung, wie V. S. Vrkljan betont hat.

Tôkyô, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, August 1930.

Autorenregister.

Akulov, N. Zur Theorie der Feinstruktur der Magnetisierungskurven der Einkristalle. S. 78.

— Über den Verlauf der Magnetisierungskurve in starken Feldern. S. 822.

Alichanow, A. J. und Arzimowič, L. A. Über die Teilabsorption von Röntgenquanten. S. 853.

Ameiser, Irmgard. Untersuchungen über die glühelektrische Emission von Metallen in der Umgebung ihres Schmelzpunktes. S. 111.

Arzimowič, L. A. s. Alichanow, A. J.

Bakker, C. J. und Bruin, T. L. de. Der Zeemaneffekt des Kryptonfunkenspektrums (Kr II). S. 36.

— s. Bruin, T. L. de.

Bechert, K. Bemerkungen zur Struktur der Spektren der „stripped atoms". S. 735.

Běhounek, F. Über die γ-Strahlen des Kaliums. S. 654.

Bhatnagar, S. S., Mathur, R. N. und Nevgi, M. B. Magnetismus und Molekülbau. Teil III: Einfluß geometrischer Isomerie auf die diamagnetische Suszeptibilität. S. 373.

Bjurström, T. Graphische Methoden zum Aufsuchen der quadratischen Form aus röntgenographischen Pulverphotogrammen. S. 346.

Blaton, J. Gibt es eine Doppelstreuung von Lichtquanten? S. 835.

Born, Max und Rumer, Georg. Ansätze zur Quantenelektrodynamik. S. 141.

Bruin, T. L. de und Bakker, C. J. Struktur und Zeemaneffekt des Neonfunkenspektrums, Ne II. S. 19.

— s. Bakker, C. J.

Bünger, W. und Flechsig, W. Über die Auslöschungsverteilung von einigen Alkalihalogenidphosphoren und die Quantenausbeute der Auslcuchtung an einem KCl-Phosphor mit Tl-Zusatz. S. 637.

Cario, G. und Schmidt-Ott, H. D. Ein neuer Vakuumflußspatspektrograph. S. 719.

Cittert, P. H. van. Zum Einfluß der Spaltbreite auf die Intensitätsverteilung in Spektrallinien. II. S. 298.

Dziewulski, H. v. Über die elektromotorische Gegenkraft im Quecksilberlichtbogen. S. 366.

Edlén, Bengt s. Söderqvist, Jonas.

Elsasser, W. Zur relativistischen Wellenkinematik. I. S. 1.

Filippov, A. Anomale Dispersion des Lithiumdampfes. S. 526.

Flechsig, W. s. Bünger, W.

Franck, Siegfried. Über Entladungen in reinem Wasserdampf. S. 409.

Frank, J. M. und Wawilow, S. J. Über die Wirkungssphäre der Auslöschungsvorgänge in den fluoreszierenden Flüssigkeiten. S. 100.

—, L. Über die Berechnung von Dampfdrucken fester Körper aus ihren Löslichkeiten. S. 418.

Geel, W. Ch. van. Zur Wirkung der Gleichrichter. S. 765.

Grundström, B. Die Bandenspektra des Calciumhydrids. I. S. 235.

Gupta, Sisirendu. Über den radioaktiven Zerfall nach den relativistischen Wellengleichungen. S. 686.

Heisenberg, W. Zur Theorie der Magnetostriktion und der Magnetisierungskurve. S. 287.

Hellmann, H. Über die Kristallinterferenzen des Spinelektrons. S. 495.

Herzfeld, K. F. Das Vorzeichen des quadratischen Starkeffekts. S. 249.
Herzog, G. Streuung von Röntgenstrahlen an Argon. S. 207.
Hilsch, R. u. Pohl, R. W. Berichtigung. S. 564.
Hippel, A. v. und Stierstadt, O. Elektrische und mechanische Effekte an Metalldrähten bei thermischer, magnetischer oder akustischer Beeinflussung der Struktur. S. 52.
Hoffmann, G. Über exakte Intensitätsmessungen der Hessschen Ultrastrahlung. S. 703.
Hylleraas, Egil A. Über den Ursprung der Koronalinien. S. 361.
Jaeger, Robert. Der Schwächungskoeffizient harter Röntgenstrahlen für Blei in Abhängigkeit von der Wellenlänge zwischen λ = ungefähr 0,12 und 0,02 Å. S. 565.
Jakowlewa, A. Fluoreszenz und Absorption des Phosphordampfes. S. 548.
Jaumann, Johannes. Zur Frage der Eindeutigkeit heterochromatischer Photometrie. S. 153.
Johann, H. H. Die Erzeugung lichtstarker Röntgenspektren mit Hilfe von Konkavkristallen. S. 185.
Kalaschnikoff, S. Über den Aufladungsprozeß an der Oberfläche der Dielektrika bei ihrer Bombardierung mit langsamen Elektronen und positiven Teilchen. S. 380.
Kapitza, P. Erwiderung auf einige Bemerkungen von O. Stierstadt über einen prinzipiellen Fehler bei meinen Messungen über die Widerstandsänderung in starken Magnetfeldern. S. 421.
Koenigsberger, J. Bemerkung über Messungen der Umladung von Wasserstoffkanalstrahlen. S. 424.
Lagunoff, B. Notiz über die Gleichungen des allgemeinen Materiefeldes. S. 699.
Landau, L. und Peierls, R. Erweiterung des Unbestimmtheitsprinzips für die relativistische Quantentheorie. S. 56.
Laß, J. Über die Richtungsabhängigkeit des elektrischen Durchschlages bei Kristallen. S. 313.
Leiss, Carl. Über Quarz-Doppelmonochromatoren. S. 678.
Lewis, Lester C. Die Bestimmung des Gleichgewichts zwischen den Atomen und den Molekülen eines Alkalidampfes mit einer Molekularstrahlmethode. S. 786.
Lissütin, A. Bemerkungen zu meiner Arbeit „Die Schwingungen der Quarzlamelle". S. 850.
Mathisson, Myron. Bewegungsproblem der Feldphysik und Elektronenkonstanten. S. 389.
Mathur, R. N. s. Bhatnagar, S. S.
Morse, Philip M. s. Stueckelberg, E. C. G.
Müller, K. H. Heinz. Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit von Glasstäben. S. 431.
Murakawa, Kiyoschi. Funkenspektrum des Chlors (Cl II). S. 507.
Neumann, E.-A. Bemerkung zu meiner Arbeit: „Über die Absorption der Resonanzlinie im Quecksilberdampf bei Zumischung von Fremdgasen". S. 701.
Nevgi, M. B. s. Bhatnagar, S. S.
Peierls, R. s. Landau, L.
Pohl, R. W. s. Hilsch, R.
Prásnik, Leopold. Beitrag zum Ausbrennvorgang der im Vakuum geglühten (Wolfram-) Drähte. S. 832.
Press, A. Thermodynamische Studien. S. 483.
Prins, J. A. Beiträge zur Plangitterspektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlen. S. 618.
Reitz, Arno W. Die Evesche Konstante. S. 259.
Remak, Brigitte. Zwei Beispiele zur Heisenbergschen Unsicherheitsrelation bei gebundenen Teilchen. S. 332.
Ritschl, Rudolf. Über ein Verfahren zur halbdurchlässigen Versilberung von Interferometerspiegeln durch Verdampfen im Hochvakuum. S. 578.
Röhl, H. Änderung des Elastizitätsmoduls von AuCu-Legierungen bei Überstrukturbildung. S. 309.
Rumer, G. Über die Nullpunktsenergie des Hohlraums. S. 664.
— s. Born, Max.

Sauter, Fritz. Über das Verhalten eines Elektrons im homogenen elektrischen Feld nach der relativistischen Theorie Diracs. S. 742.

Schiebold, E. und Siebel, G. Studien an Magnesium und Magnesiumlegierungen. S. 458.

Schmidt-Ott, H. D. Über kontinuierliche Absorptionsspektra der gasförmigen Alkalihalogenide im Ultraviolett. S. 724.

— s. Cario, G.

Schulze, A. K. Gerhard. Über die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls einiger Glassorten. S. 456.

Siebel, G. s. Schiebold, E.

Smith, D. P. Über die Beteiligung von Protonen an der Elektrizitätsleitung in Metallen. S. 253.

Söderqvist, Jonas u. Edlén, Bengt. Wellenlängennormalen im extrem ultravioletten Aluminiumspektrum. S. 356.

Stierstadt, O. s. Hippel, A. v.

Strutt, M. J. O. Beugung einer ebenen Welle an einem Spalt von endlicher Breite. S. 597.

Stueckelberg, E. C. G. und Morse, Philip M. Die spezifische Wärme von quasi-freien Elektronen. S. 666.

Takéuchi, Tokio. Über die Abnahme der Lichtgeschwindigkeit. S. 857.

Tanaka, Tokuji. Über das magnetische und das elektrische Moment des Diracschen Elektrons. S. 810.

Wawilow, S. J. s. Frank, J. M.

Weiler, J. Das Streuspektrum einiger einfacher offener und ringförmiger Kohlenwasserstoffe. S. 586.

Wulff, John. Zur Prüfung der Hyperfeinstrukturtheorie. S. 70.

Zaycoff, Raschco. Bemerkungen und Zusätze zu meiner Arbeit: „Über die Einsteinsche Theorie des Fernparallelismus". S. 428.

Zirkler, Johannes. Über die Berechnung der Dissoziationswärmen aus der elektrolytischen Leitfähigkeit. S. 515.